

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD LESPINASSE

Première thèse

Recherches sur le fonctionnement des colonnes à garnissage pour absorption gaz-liquide

Deuxième thèse

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES CARACTÉRISTIQUES VOLUMIQUES DES MILIEUX POREUX

soutenues le 13 octobre 1962, devant la commission d'examen

MM. J. LEGRAS	<i>Président.</i>
P. LE GOFF	} <i>Examineurs</i>
J. BASTICK	
H. WAHL	

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1962, vol. XVII, n° 10, p. 1 à 20 et n° 11, p. 21 à 61.

PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555804_0033

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD LESPINASSE

Première thèse

Recherches sur le fonctionnement des colonnes à garnissage pour absorption gaz-liquide

Deuxième thèse

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES CARACTÉRISTIQUES VOLUMIQUES DES MILIEUX POREUX

soutenues le 13 octobre 1962, devant la commission d'examen

MM. J. LEGRAS	<i>Président.</i>
P. LE GOFF	<i>Examineurs</i>
J. BASTICK	
H. WAHL	

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1962, vol. XVII, n° 10, p. 1 à 20 et n° 11, p. 21 à 61.

PARIS

UNIVERSITÉ DE NANCY. FACULTÉ DES SCIENCES

<i>Doyen</i>	M. ROUBAULT.
<i>Assesseur</i>	M. AUBRY.
<i>Doyens honoraires</i>	MM. CORNUBERT, DELSARTE, UNION.

PROFESSEURS HONORAIRES.

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUÉRIN, CHEVALLIER.

MAITRES DE CONFÉRENCES HONORAIRES.

MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS.

UNION.....	Chimie biologique.	LIONS.....	M. M. P.
DELSARTE.....	Analyse supérieure.	SUHRER.....	Physique expérimentale.
ROUBAULT.....	Géologie.	HILLY.....	Géologie.
VEILLET.....	Biologie animale.	LE GOFF.....	Génie chimique.
ÉCHEVIN.....	Botanique.	CHAPON.....	Chimie biologique.
BARRIOL.....	Chimie théorique.	HÉROLD.....	Chimie industrielle.
BIZETTE.....	Physique.	SCHWARTZ.....	Exploitation minière.
GUILLEN.....	Électronique.	GAYET.....	Physiologie.
GIBERT.....	Chimie physique	MANGENOT.....	Phytopathologie.
HERVÉ.....	Calcul différentiel et intég.	MALAPRADE.....	Chimie.
LEGRAS.....	Mécanique rationnelle.	HADNI.....	Physique.
DAVID.....	Chimie organique.	DELAMARE-DEBOUTE-	
BOLFA.....	Minéralogie.	VILLE.....	Zoologie.
NICLAUSE.....	Chimie	BONVALET.....	Mécanique physique.
FAIYRE.....	Physique appliquée.	M ^{me} ROIZEN.....	Physique.
AUBRY.....	Chimie minérale.	KERN.....	Minéralogie.
DUVAL.....	Chimie.	BASTICK.....	Chimie.
COPPENS.....	Radiogéologie.	DUCHAUFOR.....	Pédologie.
FRUHLING.....	Physique.	NÉEL.....	Chimie ind. organique.

MAITRES DE CONFÉRENCES.

WERNER.....	Botanique.	VUILLAUME.....	Psychophysiologie.
GARNIER.....	Agronomie.	PLAN.....	Mécanique physique.
RÉGNIER.....	Physico-chimie.	M ^{me} BASTICK.....	Chimie M. P. C. (Épinal).
WEPPE.....	Minéralogie appliquée.	GUDEFIN.....	Physique.
BERNARD.....	Géologie.	HORN.....	Physique.
RENARD.....	Physique théorique et nucl.	CERF.....	Mathématiques générales.
CONDÉ.....	Zoologie.	FRENTZ.....	Biologie animale.
GOSSE.....	Génie chimique.	M ^{me} HERVÉ.....	Math. (propédeutique).
CHAMPIER.....	Physique.	AUROUZE.....	Paléontologie.
GAY.....	Chimie biologique.	FELDEN.....	Physique M. P. C. (Épinal).
ROCCI.....	Géologie.		

CHARGÉS D'ENSEIGNEMENT

MARI.....	Chimie (I. S. I. N.).	EYMARD.....	Math. (propédeutique).
LAFON.....	Physique (I. S. I. N.).	DANYSZ.....	Mécanique phys. (I. S. I. N.).

Secrétaire principal : M. CARON.



A MES PARENTS
en témoignage de ma reconnaissance

A MA FEMME

A MON MAITRE
Monsieur le Professeur LE GOFF

Le présent travail a été effectué sous la direction de M. LE GOFF, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, dans son laboratoire de l'*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques*.

Nous sommes heureux d'exprimer ici à notre Maître notre profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer et l'attention constante qu'il a portée à notre travail.

Nous sommes sensible à l'honneur que nous a fait M. le professeur LEGRAS, directeur de l'*Institut Universitaire de Calcul Automatique de Nancy* en acceptant de présider notre jury de thèse et nous le remercions vivement de nous avoir permis de suivre son cours de programmation sur calculatrices électroniques et d'utiliser l'ordinateur IBM 650 du Centre.

Nos remerciements vont aussi à M. BASTICK, professeur de Chimie à la Faculté de Nancy, directeur de l'*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques* et à M. WAHL, professeur de Chimie Générale au *Conservatoire National des Arts et Métiers*, ancien directeur de l'École, qui ont bien voulu siéger à notre jury.

Nous ne saurions trop remercier M. D. J. WILDE, professeur de Recherche Opérationnelle à l'Université de Austin (Texas) pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans l'interprétation statistique de nos résultats expérimentaux.

Que M. GOSSE, maître de Conférences à la Faculté de Nancy, trouve ici le témoignage de notre reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il nous a prodigués.

En la personne de M. COUSSEMANT, directeur du *Centre d'Études Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique*, nous exprimons notre gratitude à l'*Institut Français du Pétrole* pour l'aide matérielle qui nous a été apportée au cours de la présente recherche.

Nous adressons enfin un amical souvenir à tous nos camarades du Laboratoire de Génie Chimique et particulièrement à A. VIGNES et L. VIGLIECCA.

SOMMAIRE

Première partie.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET RÉSULTATS CONCERNANT LA PERTE DE CHARGE, LA RETENUE DE COLONNE ET L'EFFICACITÉ D'UN GARNISSAGE D'ANNEAUX RASCHIG	1
Introduction	2
I. L'appareil	3
1. La colonne	3
2. Circuit d'eau, le distributeur pendulaire	3
3. Le circuit d'air	5
4. Le circuit d'ammoniac	6
5. Les appareils de mesure de la perte de charge et de la retenue liquide	6
6. Mesure des teneurs en ammoniac du gaz et du liquide	6
7. Mesures annexes	9
8. Garnissage utilisé	10
II. Pertes de charge	10
III. Retenue liquide dynamique	14
IV. Transfert d'ammoniac	16
Notations	19
Bibliographie	20

Deuxième partie.

ÉTUDE DU CHEMINEMENT DU LIQUIDE A TRAVERS LE GARNISSAGE D'UNE COLONNE D'ABSORPTION GAZ-LIQUIDE	21
I. Exposé du problème	22
II. Appareillage	23
III. Résultats expérimentaux	25
1. Conditions expérimentales	25
2. Mode opératoire	25
3. Résultats	26
IV. Étude des chemins préférentiels d'écoulement du liquide dans le garnissage	26
1. Effet global de paroi	26
2. Stabilité des chemins préférentiels vis-à-vis des engorgements successifs de garnissage	32
3. Influence du débit d'air et du débit d'eau sur la stabilité des chemins préférentiels	35
4. Corrélation entre les fluctuations des débits mesurés simultanément en des points distincts sous le garnissage	35
V. Étude de compositions locales du liquide sous le garnissage	36
1. Non-uniformité de la concentration en ammoniac	36
2. Relations statistiques entre les fluctuations de la concentration et les fluctuations du débit local	37
3. Corrélation entre les fluctuations de la concentration du liquide prélevé simultanément en des points distincts sous le garnissage	37
VI. Étude des fluctuations spontanées au cours du temps	38
Conclusions	39
Notations	40
Bibliographie	40

Troisième partie.

QUELQUES MODÈLES DE L'ÉCOULEMENT D'UN LIQUIDE A TRAVERS UN GARNISSAGE	41
Introduction	42
I. Essai d'interprétation des fluctuations des débits locaux	42
II. Quelques mécanismes symboliques de l'écoulement du liquide dans le garnissage	56
1. Corrélation entre débits et concentrations mesurés au même endroit sous le garnissage	57
2. Corrélations entre débits ou entre concentrations mesurés en des points différents sous le gar- nissage	58
Notations	61
Bibliographie	61

Première partie

DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET RÉSULTATS CONCERNANT LA PERTE DE CHARGE, LA RETENUE DE COLONNE ET L'EFFICACITÉ D'UN GARNISSAGE D'ANNEAUX RASCHIG

On décrit un montage permettant d'étudier l'écoulement des fluides et le transfert de matière au cours de l'absorption gaz-liquide dans un garnissage.

Un soin tout particulier a été apporté pour distribuer régulièrement le liquide au sommet de la colonne et en prélever des échantillons représentatifs juste au-dessous du garnissage.

Des résultats expérimentaux concernant la perte de charge subie par un courant gazeux traversant le garnissage sec ou arrosé, la retenue liquide dynamique, et l'efficacité du transfert sont rapportés.

On conclut à l'importance d'assurer une bonne répartition du liquide dans le garnissage afin que les mesures ne soient pas entachées d'erreurs systématiques.

INTRODUCTION

Les colonnes d'absorption gaz-liquide à garnissage ont suscité de très nombreuses recherches. Des travaux ont été effectués sur la perte de charge subie par le courant gazeux traversant le garnissage sec ou arrosé, la retenue moyenne de colonne, les débits maximaux à l'engorgement, l'efficacité du transfert, etc. Ce sont là les manifestations externes de mécanismes fondamentaux beaucoup plus complexes et imbriqués sans doute qui existent au sein même du remplissage.

Ces études globales ont atteint, sinon un degré de perfection, du moins une ampleur telle qu'on n'en puisse plus attendre qu'une accumulation inféconde quoique nécessaire de résultats expérimentaux.

Cependant, de nombreux problèmes importants restent à résoudre tant sur le plan théorique que pratique. Citons par exemple :

- le mécanisme de l'écoulement d'un liquide dans un garnissage ;
- la prédiction de la perte de charge subie par un gaz traversant un garnissage arrosé ;
- l'origine des phénomènes de charge et d'engorgement ;
- le mécanisme du transfert du soluté entre les phases ;

la généralisation des analogies entre transfert de matière et transfert de quantité de mouvement proposées pour l'instant dans le cas des systèmes monophasiques.

Devant ces problèmes, les études globales sont d'une efficacité limitée : il s'avère nécessaire que des recherches fondamentales et fines soient entreprises dans le but d'élucider les mécanismes profonds qui régissent les phénomènes hydrodynamiques et le transfert du soluté dans les colonnes d'absorption gaz-liquide.

Pour tenter l'approche expérimentale d'une partie de ces problèmes, il paraît indispensable non seulement d'étudier en même temps toutes les grandeurs accessibles c'est-à-dire la perte de charge, la retenue liquide, l'efficacité du garnissage, mais encore de s'assurer que les mesures ne sont pas entachées d'erreurs systématiques, en construisant un appareil perfectionné et en dominant les paramètres extérieurs.

Les sources de perturbations systématiques sont en effet nombreuses et il faut leur imputer les divergences qui se manifestent quand on compare les résultats des travaux antérieurs. Citons :

- la répartition des fluides au sein du garnissage qui se présente dans certains cas comme une accumulation préférentielle du liquide au voisinage des parois ;
- la difficulté de prélever des échantillons représentatifs du gaz et du liquide juste sous le garnissage ;
- les « effets de bout » c'est-à-dire le transfert qui s'effectue entre les extrémités du garnissage et les prises d'échantillon.

Si l'appareil que nous avons construit groupe de nombreux perfectionnements (contrôle de la

température des fluides, saturation de l'air en vapeur d'eau avant son introduction dans la colonne) décrits isolément dans des publications antérieures, son originalité réside dans les méthodes qui ont été employées pour résoudre les difficultés énoncées plus haut : la répartition optimale du liquide est assurée par un distributeur pendulaire mécanique et l'effet de paroi éliminé non seulement en jouant sur les dimensions respectives des éléments de remplissage et de la section de la colonne mais sur la mouillabilité relative des parois (chlorure de polyvinyle non mouillable) et du garnissage (Pyrex).

Une prise de prélèvement « mobile » permet de collecter des échantillons parfaitement représentatifs du liquide et du gaz juste sous le garnissage tout en rendant négligeables les « effets de bout ».

Le but de cette première partie est de décrire l'appareil réalisé et d'exposer la technique expérimentale mise au point. Quelques manipulations sont analysées : elles montrent que la perte de charge est une fonction parabolique et non pas linéaire du débit de liquide à débit de gaz constant et que, pour le transfert de l'ammoniac, l'efficacité du garnissage utilisé est beaucoup plus grande que celle antérieurement mesurée dans des conditions analogues.

Quoique ne constituant qu'un développement annexe d'une étude fondamentale de l'écoulement du liquide au sein d'un garnissage et de son incidence sur le transfert d'un soluté, étude qui sera rapportée dans les deux parties suivantes, ces manipulations par leur désaccord avec les résultats précédemment admis, mettent en évidence l'importance des phénomènes perturbateurs inhérents à des appareils imparfaits.

I. L'APPAREIL

1. La colonne (fig. 1).

La colonne a une hauteur de 3 m ; sa section intérieure est un carré de 20 cm de côté. Elle est divisée en trois éléments de 1 m qui sont de bas en haut :

- 1) Une zone calmante en tôle d'acier inoxydable ;
- 2) La zone de mesure recevant le garnissage ;
- 3) Une zone supérieure contenant le distributeur de liquide.

Ces deux derniers éléments sont réalisés en chlorure de polyvinyle transparent. La zone calmante inférieure a pour but d'estomper les tourbillons dus à l'entrée latérale du gaz, permettant ainsi l'équirépartition du débit sous le garnissage.

La forme carrée de la section de la colonne a été choisie, entre autres choses, pour rendre possible l'édification de garnissages rangés qui feront l'objet d'études futures.

Des travaux précédemment rapportés permettent de fixer aux environs de 10 la valeur minimale du rapport :

$$\frac{\text{diamètre de la colonne}}{\text{diamètre du garnissage}}$$

pour que soit négligeable l'influence perturbatrice des parois, tant pour la perte de charge que pour la répartition du liquide au sein du garnissage (1) facteur prépondérant de l'efficacité du transfert : la colonne réalisée permet donc d'expérimenter tous les garnissages de dimension nominale inférieure à 20 mm.

2. Circuit d'eau, le distributeur pendulaire.

La colonne est alimentée en eau par un bac en charge à niveau constant (BC). L'eau quitte ce bac par une canalisation en tube d'acier galvanisé de 33 × 42 mm, traverse un échangeur à vapeur (ECH) qui permet de maintenir sa température à la valeur désirée. Le débit est mesuré par une batterie de trois rotamètres couvrant la gamme : 0,5 à 40 l/mn.

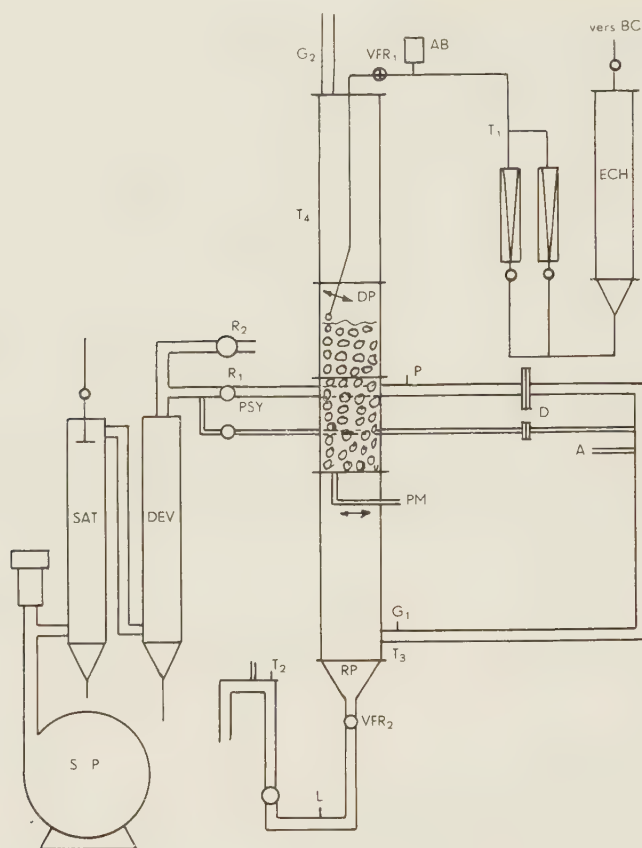


FIG. 1. — Vue d'ensemble de l'appareil.

DP : distributeur pendulaire.

PM : prise d'échantillon mobile pour gaz et liquide.

L'eau est distribuée sur le sommet du garnissage par un distributeur (DP) constitué d'un té renversé en tube d'acier inoxydable de 20×23 mm. La branche verticale, reliée à la canalisation d'arrivée d'eau par un tuyau souple, alimente la branche horizontale.

La branche horizontale a une longueur de 19,5 cm ; elle est percée de soixante trous dont le diamètre a été calculé de telle sorte que la perte de charge y soit grande en comparaison de celle que subit l'eau dans les autres parties du té. Ainsi, les trous débitent sensiblement la même quantité d'eau. Comme ils sont nombreux on peut admettre qu'on a une répartition homogène du liquide sur le segment de droite représenté par la branche horizontale. Cette distribution est étalée dans le temps : à cet effet, le té est animé d'un mouvement pendulaire alternatif autour d'un axe d'entraînement parallèle à la branche horizontale. Cet axe d'entraînement porte un bras terminé par un roulement à bille qui roule dans la gorge d'une came creuse actionnée par un moteur électrique. La came a été calculée de telle sorte que les traces des jets d'eau issus du distributeur sur le plan figuré par le sommet du garnissage, se déplacent à vitesse constante.

Période de balayage du distributeur pendulaire.

Cet ensemble réalise un arrosage uniforme dans la mesure où la période du distributeur est courte devant le temps de séjour de l'eau dans le garnissage.

Des mesures de la retenue dynamique de colonne, consignées sur la figure 6, on déduit aisément la vitesse moyenne vraie du liquide dans le garnissage et par suite son temps de séjour moyen. Le tableau I indique les valeurs de ces grandeurs pour deux débits d'arrosage extrêmes :

TABLEAU I.

Débit d'arrosage (kg/m ² .s).	2,04	10,0
Vitesse moyenne (cm/s).	3,7	6,1
Temps de séjour (s).	17	11

La came est entraînée par un moteur électrique tournant à la vitesse de 1 tr/s : le distributeur balaie donc deux fois le sommet du garnissage par seconde.

En conséquence, le temps de séjour du liquide dans le garnissage étant au moins dix fois plus grand que la période du distributeur, on peut considérer que l'arrosage réalisé est parfaitement uniforme.

Intérêt du distributeur pendulaire.

On verra, dans la deuxième partie la nécessité d'assurer une répartition uniforme du liquide au sommet du garnissage : on y étudiera en effet, entre autres choses, les écarts à cette répartition, de la densité locale de l'écoulement sous le garnissage.

Cette recherche justifiait pleinement l'utilisation de ce type de distributeur relativement compliqué.

En outre, au point de vue de l'absorption, il offre la possibilité d'éliminer au maximum les « effets de bout », c'est-à-dire l'absorption qui peut se produire pendant le trajet de l'eau depuis les trous du distributeur jusqu'au sommet du garnissage. En effet, la branche horizontale qui décrit un arc de cercle pivote autour de l'axe d'entraînement distant de 35 cm ; par suite, si on rend presque tangente la trajectoire circulaire du distributeur en son point le plus bas, au plan terminal du garnissage, elle ne s'en écarte pas notablement vers les points morts extrêmes, au voisinage des parois.

Enfin, ce distributeur se justifie encore dans l'optique future d'études sur les garnissages rangés. En effet, avec ces garnissages, il est absolument nécessaire d'assurer une bonne répartition initiale du liquide, le coefficient de diffusion radiale dans les lits rangés étant faible. Ainsi, si nous considérons à la limite un garnissage constitué d'un faisceau de tubes parallèles verticaux, on ne pourra recueillir de l'eau au bas d'un « pore » de ce garnissage qu'à la seule condition qu'il en soit rentré en haut. Le distributeur pendulaire est particulièrement bien adapté à l'alimentation d'un tel garnissage.

3. Le circuit d'air.

L'air est fourni par un surpresseur volumétrique Roots (SP) ; il est refoulé dans une canalisation en tube d'acier galvanisé de 50 × 60 mm et traverse successivement :

- un échangeur à contact direct (SAT) qui permet de régler sa température : il est constitué d'une petite colonne où l'air rencontre à contre-courant une pluie d'eau sous pression ;
- un dévésiculeur (DEV) destiné à arrêter d'éventuels entraînements de l'eau de refroidissement.

Le débit est réglé au moyen de deux robinets, R₁ en série sur la canalisation, R₂ en dérivation vers

l'atmosphère. Il est mesuré par un diaphragme D construit selon la norme AFnor NF $\times 10\ 101$ et pénètre latéralement au bas de la section calmante.

Les diamètres de perçage des diaphragmes sont 15, 12 et 24, 25 mm ; leurs gammes sont respectivement 30-75 et 70-190 kg/h pour une pression différentielle maximale de 150 cm d'eau.

Les longueurs droites ménagées avant et après le diaphragme sont respectivement 1,40 m et 0,40 m : elles sont très supérieures à celles prescrites par la norme.

4. Le circuit d'ammoniac.

L'ammoniac est fourni par détente à partir d'un cylindre de gaz liquéfié arrosé avec de l'eau en provenance de l'échangeur ECH qui apporte les calories nécessaires à la vaporisation.

Le débit est réglé par un robinet à réglage très fin et repéré par un débitmètre à organe déprimogène.

L'ammoniac pénètre en A dans le circuit d'air, peu après le diaphragme D. L'homogénéisation du mélange est assuré par :

- la turbulence du courant gazeux agissant durant la traversée de 3 m de canalisation (le nombre de Reynolds de l'écoulement ne descend pas au-dessous de 8 000) ;
- la présence de trois coudes à petit rayon.

5. Les appareils de mesure de la perte de charge et de la retenue liquide.

La perte de charge est la différence entre les pressions statiques mesurées au-dessous et au-dessus du garnissage.

Des tubes de PRANDTL (16) sont placés dans les zones calmanes, inférieure et supérieure, à une dizaine de centimètres des extrémités du garnissage. Les trous de la sonde inférieure ont été protégés par un petit entonnoir renversé, pour éviter que l'eau coulant sous le garnissage ne vienne les boucher en ruisselant sur eux : il s'ensuit qu'on mesure en plus de la pression statique, une certaine composante de la pression dynamique.

On montre aisément que l'erreur introduite de ce fait n'est que de $6 \cdot 10^{-3}$ cm d'eau pour une vitesse de l'air de 1 m/s : cependant, un entonnoir analogue a été placé sur le tube de PRANDTL supérieur.

La perte de charge est lue, soit directement, soit par visée au cathétomètre, sur un manomètre en U dont les branches ont 20 mm de diamètre pour minimiser l'influence des forces capillaires.

La retenue liquide de colonne est la quantité de liquide qui s'écoule du garnissage après l'arrêt de l'alimentation en eau. Il est donc nécessaire de pouvoir fermer simultanément l'alimentation de la colonne et le départ de l'eau vers l'égout : dans ce but, une vanne à fermeture rapide VFR 1 est placée sur la canalisation d'alimentation : elle est précédée d'un pot anti-bélier (AB).

Une vanne papillon à commande directe VFR 2 est placée sur le siphon d'évacuation vers l'égout.

Grâce à un dispositif de télécommande, ces deux vannes peuvent être fermées simultanément. La retenue de colonne s'accumule dans RP et est recueillie pour pesée, par un orifice situé juste au-dessus du papillon de la vanne VFR 2.

6. Mesure des teneurs en ammoniac du gaz et du liquide.

Nécessaires à la connaissance de l'efficacité de transfert du garnissage, les teneurs en ammoniac du gaz et du liquide doivent être mesurées sur des échantillons représentatifs des fluides qui y pénètrent ou qui en sortent.

Difficulté de prélèvement d'un échantillon représentatif sous le garnissage:

La colonne est munie d'une section calmante de 1 m de hauteur située sous le garnissage : l'air chargé d'ammoniac pénétrant à sa partie inférieure, y rencontre à contre-courant l'eau qui s'écoule du garnissage. Toutes les conditions sont remplies pour que cette section calmante joue le rôle d'une colonne à gouttes absorbant une partie notable de l'ammoniac introduit. Construite pour améliorer la répartition du gaz entrant sous la grille, elle s'avère donc gênante quand on veut mesurer l'efficacité de transfert d'un garnissage.

L'« effet de bout » introduit par la section calmante est trop important pour être soit négligé, soit éliminé ainsi que le fait FELLINGER (6) en conduisant les mêmes manipulations avec plusieurs hauteurs garnies. En effet, au débit d'air $0,30 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ par exemple, la concentration en ammoniac du gaz sous le garnissage est la moitié de celui entrant dans la section calmante.

Il est donc nécessaire de mesurer la concentration du liquide et du gaz juste sous le garnissage.

Cette nécessité pose un difficile problème d'échantillonnage pour le liquide : en effet, si pour le gaz, la valeur importante du coefficient de diffusion turbulente permet de penser que sa composition est raisonnablement uniforme dans une section droite sous le garnissage, il n'en est pas de même du liquide ainsi qu'on le verra dans la deuxième partie. Dans cette même partie on montrera en outre que le liquide suit des chemins préférentiels provoquant l'inégalité des débits locaux sous la grille.

Il est donc impossible de prélever le liquide en un seul point, la composition n'y pouvant représenter que fortuitement la composition moyenne. Pour avoir une bonne approximation, il faudrait le prélever en un assez grand nombre de points disposés au hasard sous le garnissage, en se gardant bien de recueillir pour chaque prise d'échantillon la même quantité de liquide : en effet, si D_i est une valeur du débit local de composition C_i , la concentration moyenne est égale à :

$$C = \frac{\sum_i D_i C_i}{\sum_i D_i}$$

Recueillir pour chaque prise d'échantillon la même quantité de liquide reviendrait à modifier les poids à attribuer à chaque composition dans cette moyenne barycentrique, faussant ainsi les résultats.

La prise d'échantillon mobile (PM).

On a pensé résoudre en bloc ces difficultés en construisant une prise d'échantillon mobile : schématiquement, elle est constituée d'un entonnoir plat de même longueur que le côté de la colonne et de 20 mm de largeur, animé d'un mouvement de translation alternatif à vitesse constante.

Les avantages sont manifestes :

1) Pour importante que soit la surface occupée par l'entonnoir (elle est égale au dixième de celle de la section droite de la colonne), la perturbation apportée est minime. En effet, permanente dans le cas de prises d'échantillon fixes, la perturbation locale de l'entrée du gaz dans le garnissage n'est plus que temporaire, l'entonnoir se déplaçant à la vitesse de 5 cm/s et tout se passe globalement, au point de vue de l'écoulement, comme si elle n'existait pas ;

2) L'entonnoir restant le même temps en chaque point sous la grille qu'il balaie entièrement, on

est certain de prélever une partie aliquote parfaitement représentative du liquide coulant sous le garnissage ;

3) L'entonnoir est construit de telle sorte qu'il prélève en même temps un échantillon de gaz sous le garnissage.

L'entonnoir est réalisé en tôle d'acier inoxydable de 1/2 mm d'épaisseur. Il est schématisé, coupé dans son plan de symétrie sur la figure 2 ; il possède deux compartiments :

— la prise d'échantillon de liquide est le compartiment de droite ; sa section de capture est celle d'un rectangle de 20 mm de largeur et de 198 mm de longueur. L'eau ammoniacale prélevée s'évacue à l'extérieur par le tube central (12 × 14 mm) ;

— la prise de prélèvement de gaz est le compartiment de gauche ; elle est réalisée par soudure sur la prise d'échantillon de liquide d'une demi-coquille de même dimension et protégée de toute rentrée d'eau par le toit que forme au-dessus d'elle la cloison centrale. Elle communique avec l'extérieur par un tube d'acier inoxydable de 16 × 18 mm entourant le tube d'évacuation d'eau ; ce tube sert aussi à communiquer à l'ensemble son mouvement de translation alternatif à vitesse constante.

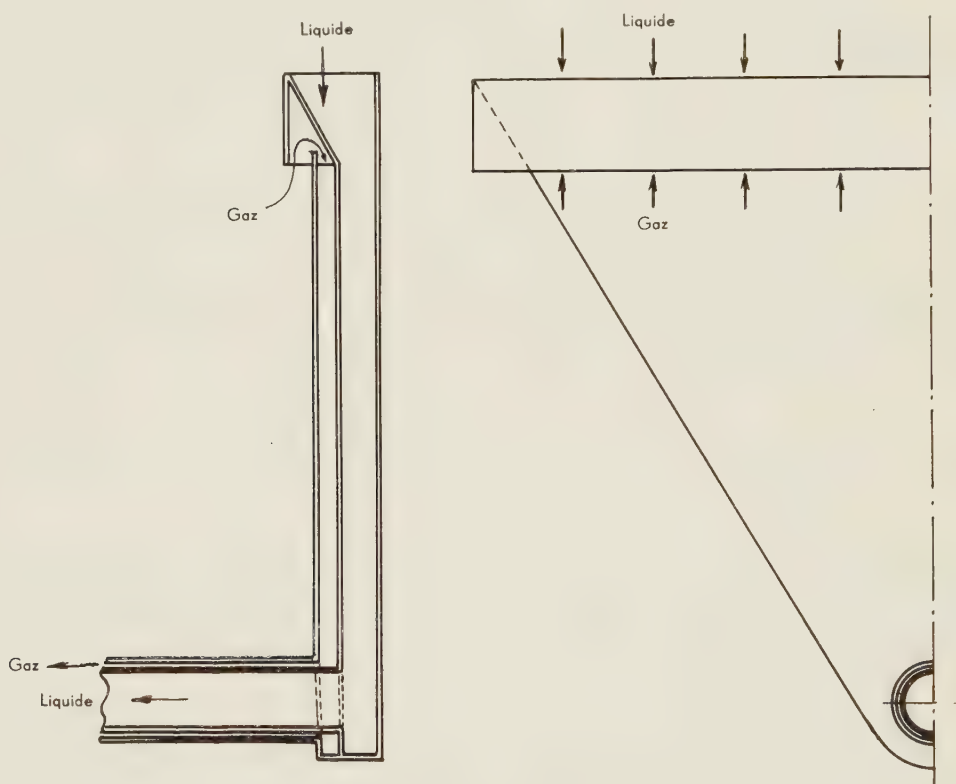


FIG. 2. — Prise d'échantillon mobile.

Sans entrer dans le détail de la réalisation du dispositif mécanique permettant d'approcher ce mouvement, indiquons simplement le principe de son fonctionnement.

Un moteur électrique entraîne par l'intermédiaire d'un réducteur une chaîne de bicyclette qui se déroule d'une manière continue sur deux pignons dentés, toujours dans le même sens. Un chariot, glissant à frottement doux sur un rail de guidage, porte une navette qui, pouvant prendre deux posi-

tions, le rend alternativement solidaire d'un brin de la chaîne ou de l'autre en pénétrant dans un maillon. Cette navette est extraite d'une position et lancée vers l'autre par un levier basculant à dépassement de point mort actionné par des butées de fin de course au cours du mouvement du chariot : dès l'accrochage de la navette avec l'autre brin de la chaîne, le chariot repart immédiatement en sens inverse.

L'entonnoir, rendu solidaire du chariot par l'intermédiaire du tube d'évacuation gaz-liquide, est donc animé d'un mouvement alternatif à vitesse constante perturbé seulement aux inversions de sens : néanmoins, le levier basculant, sollicité au-delà de sa position d'équilibre instable par un ressort puissant, a un temps d'action absolument négligeable vis-à-vis de celui qui s'écoule entre deux inversions.

La colonne est en surpression par rapport à l'atmosphère : le liquide s'écoule donc à l'extérieur par l'intermédiaire d'un siphon de garde désamorcé relié à un tube de niveau qui permet de repérer sa hauteur dans l'entonnoir. La sortie de gaz se fait par l'intermédiaire d'un pot de décantation destiné à arrêter d'éventuelles condensations de vapeur d'eau. Ces dispositifs sont solidaires du chariot.

Composition du gaz.

La méthode de dosage employée consiste, sur un échantillon prélevé en continu, à absorber l'ammoniac dans un barboteur à tubes contenant de l'acide sulfurique puis à mesurer le volume de l'air débarrassé de son ammoniac dans un compteur volumétrique à nivellement par pointe.

Le barboteur à tubes est une modification du barboteur à boules utilisé par DEGAÏN (3) qui permet le passage d'un débit gazeux beaucoup plus important. Il comporte neuf tubes et un tube dévésiculeur.

Des tests ont montré que l'absorption réalisée est complète.

Il est chargé d'une quantité connue d'acide sulfurique titré additionné de rouge de méthyle. L'absorption est suivie par examen du virage successif des tubes. L'excès d'acide est déterminé par dosage en retour à la soude.

Le volume gazeux mesuré au compteur est ramené dans les conditions normales de température et pression.

Composition du liquide.

Le dosage des échantillons d'eau est réalisé par neutralisation d'un excès connu d'acide sulfurique à l'aide de solutions titrées de soude en présence de rouge de méthyle comme indicateur (9).

7. Mesures annexes.

Indépendamment des mesures précédemment décrites qui constituent l'objet des manipulations, d'autres mesures sont faites, nécessaires à la connaissance du fonctionnement de l'appareil.

La température de l'eau est notée avant l'entrée dans la colonne (T_1) et à la sortie de la colonne sur le siphon d'évacuation vers l'égout (T_2), la température de l'air, en amont du diaphragme, avant l'entrée dans la colonne (T_3) et au-dessus du garnissage (T_4).

Une prise de pression P située à 80 cm en amont du diaphragme permet la mesure de la pression de l'air avant son passage dans l'organe déprimogène. La pression dans la chambre annulaire amont du diaphragme est aussi notée. Ces deux quantités sont nécessaires au calcul du débit d'air selon la norme AFnor $\times 10 101$.

Un psychromètre (PSY) à thermomètre humide permet de déterminer le taux d'humidification de l'air à la sortie du saturateur. On a pu ainsi constater que le saturateur fournit de l'air ayant au moins 90 % d'humidité.

8. Garnissage utilisé.

Au cours des mesures qui vont être décrites, la colonne a été garnie sur une hauteur de 65 cm avec des anneaux Raschig en Pyrex de 10 mm dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II.

DIAMÈTRE EXTÉRIEUR (mm)	DIAMÈTRE INTÉRIEUR (mm)	HAUTEUR (mm)	POIDS (g)	MASSE SPÉCIFIQUE (m ² /m ³)
10,0 ± 0,3	6,6 ± 0,3	10,6 ± 0,9	0,98 ± 0,1	1 360 ± 30

La reproductibilité de la porosité de ce garnissage atteint 3 % ainsi qu'en témoignent des mesures faites à la suite de plusieurs remplissages (tableau III).

TABLEAU III.

REMPLISSAGE	POROSITÉ DU GARNISSAGE SEC
1	0,686
2	0,685
3	0,695
4	0,674

II. PERTES DE CHARGE

Technique expérimentale et résultats.

Après engorgement prolongé de l'appareil, les débits d'air et d'eau sont ajustés aux valeurs choisies et leurs températures réglées aux environs de 20° C.

La mise en équilibre de l'appareil est suivie par examen de l'évolution de la perte de charge au cours du temps.

Ainsi que le montrent SHULMAN, ULLRICH et WELLS (19), l'équilibre est réalisé beaucoup plus rapidement lorsqu'on l'atteint depuis l'engorgement que si on ajuste tout de suite les débits aux valeurs choisies : en effet, dans ce deuxième cas, la retenue de colonne est longue à se constituer.

La perte de charge est notée plusieurs fois à quelques minutes d'intervalle ; l'appareil étant en équilibre, elle est généralement stable, surtout aux faibles débits d'arrosage.

Les résultats de nos mesures sont représentés sur la figure 3 en fonction du débit de gaz, pour cinq valeurs du débit d'arrosage. Ont été adjointes à ce graphique les courbes relatives aux pertes de charge dans le garnissage sec et le garnissage mouillé-égoutté. Tous ces résultats ont été obtenus avec de l'eau et de l'air purs, sans transfert d'ammoniac, le remplissage utilisé étant le n° 4.

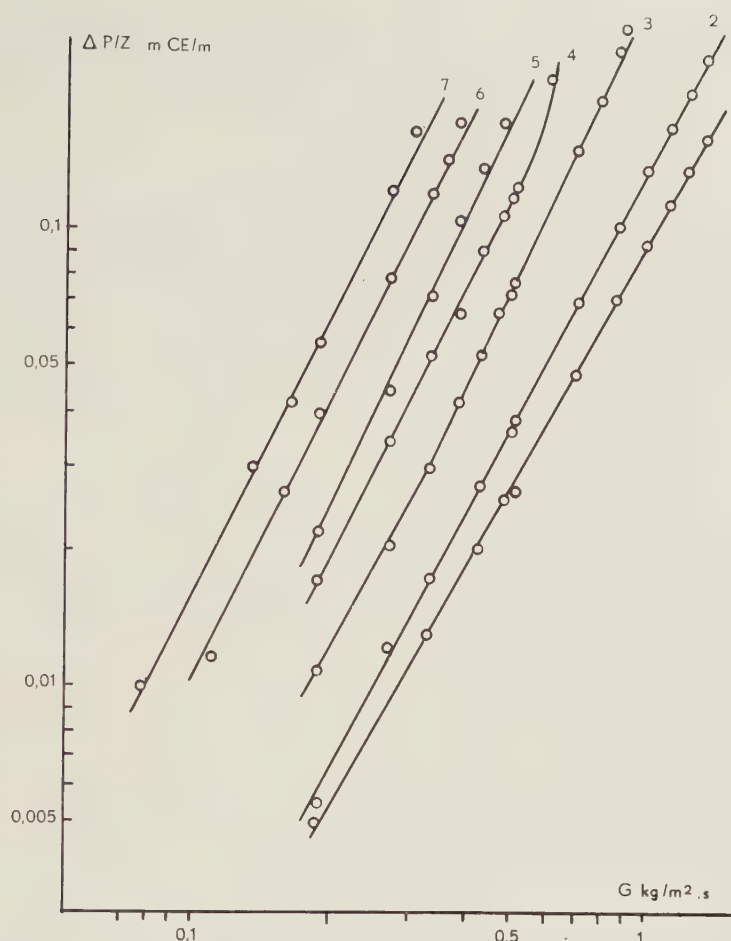


FIG. 3. — Pertes de charge dans un garnissage arrosé d'anneaux Raschig de Pyrex de 10 mm (quatrième remplissage) $L \text{ kg/m}^2 \cdot s$.

1 : sec	3 : 2,04	5 : 5,83	7 : 10,0
2 : mouillé-égoutté	4 : 4,30	6 : 7,85	

Reproductibilité des mesures.

La reproductibilité des mesures de la perte de charge dans des remplissages différents a été testée au débit d'arrosage $2,04 \text{ kg/m}^2 \cdot s$: les courbes correspondantes de la figure 4 montrent qu'elle est satisfaisante.

Sur la même figure, ont été tracées les courbes représentant les résultats expérimentaux de LAXTON et HUBER (11) d'une part, FURNAS et FELLINGER (8) d'autre part, obtenus avec des remplissages de dimensions comparables aux débits d'arrosage de $2,04$ et $4,30 \text{ kg/m}^2 \cdot s$: la position des différentes courbes est logique et l'accord convenable.

Équations empiriques.

Il a semblé intéressant de rendre compte de l'ensemble de nos mesures de perte de charge par une formule empirique d'interpolation.

L'examen de la figure 3 montre que les résultats expérimentaux sont sensiblement représentés par des droites en coordonnées logarithmiques. On peut donc espérer en rendre compte par une expression de la forme :

$$\frac{\Delta P}{Z} = KG^n$$

déjà utilisée par FURNAS et FELLINGER (8) avec $n = 1,9$ et LEVA (13) avec $n = 2$.

L'expérience montre que l'exposant 2,1 rend le mieux compte des valeurs observées. Pour un garnissage donné, K dépend du débit de liquide et vraisemblablement aussi de ses propriétés physiques. FURNAS et FELLINGER trouvent que K varie linéairement avec la densité d'arrosage, tandis que LEVA à partir des mêmes résultats donne à cette quantité une forme exponentielle.



FIG. 4. — Reproductibilité des mesures de pertes de charge.

EAU	PRÉSENTE ÉTUDE	
	○ △ ×	{ premier remplissage quatrième remplissage
2,04 kg/m ² · s	LAXTON ET HUBER	
	□ ⊠	{ anneaux Raschig 3/8" anneaux Raschig 1/2"
	FURNAS ET BELLINGER	
	---	anneaux Raschig 3/8" (1)
4,30 kg/m ² · s	PRÉSENTE ÉTUDE	
	⊗	quatrième remplissage
	FURNAS ET BELLINGER	
	---	anneaux Raschig 3/8" (2)

Nos valeurs expérimentales montrent au contraire que K varie linéairement en fonction du carré de la densité d'arrosage : il ne faut pas s'étonner de ce désaccord puisque les formules précitées couvrent une gamme de débits d'eau beaucoup plus faible que celle que nous avons utilisée.

L'équation empirique que nous proposons est :

$$\Delta P/Z = (0,26 + 1,63 \cdot 10^{-2} L^2) G^{2,1} \quad [1]$$

valable dans les conditions suivantes :

$$0,1 < G \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} < 0,9 \text{ ou engorgement visible}$$

$$2,04 < L \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} < 10$$

Précision de la formule.

La figure 5 indique les valeurs de la perte de charge par unité de longueur calculée par la formule [1] en fonction des valeurs mesurées. On voit que les points se répartissent correctement par rapport à la première bissectrice.

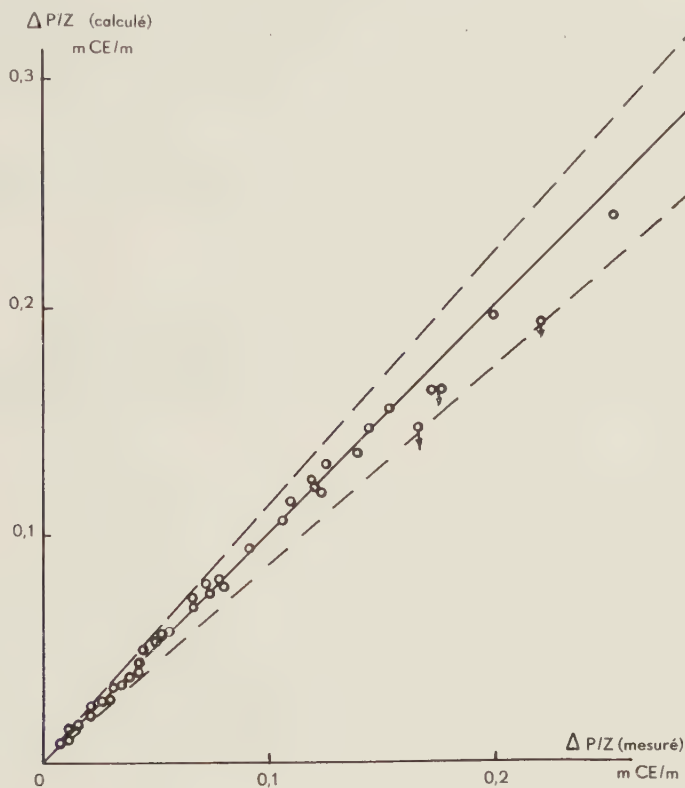


FIG. 5.

Pour chiffrer la précision de l'ajustement, on a utilisé les écarts relatifs algébriques entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. Tenant compte de tous les points, la moyenne en est 0,2 % avec un écart type de 6 %.

Si on élimine les points fléchés (fig. 5) qui correspondent à des mesures faites à l'engorgement visible, condition de fonctionnement sans intérêt pratique et où la perte de charge commence à croître très rapidement, l'écart moyen relatif est + 1,5 % avec un écart type de 5 %.

Si on suppose normale la distribution des écarts autour de leur moyenne, la précision de la prévision atteint 10 % puisque l'intervalle centré $\pm 2\sigma$ contient 95 % des valeurs. On peut considérer

que cette précision est satisfaisante vu la définition et la reproductibilité médiocres des pertes de charge dans un garnissage arrosé.

En conclusion, la formule empirique proposée rend raisonnablement compte des résultats expérimentaux dans la gamme des débits utilisés.

Perte de charge dans le garnissage sec.

La perte de charge subie par le courant gazeux traversant le garnissage sec peut être représentée par la relation :

$$\Delta P/Z = 0,1 G^{1,82}$$

Nous avons vérifié que la perte de charge dans le garnissage sec, ainsi que dans le garnissage mouillé-égoutté, pouvait également être représentée par une relation de la forme :

$$\Delta P/Z = KG + K'G^2$$

mais les constantes K et K' déterminées expérimentalement ne sont pas en accord avec celles prévues par l'équation d'ERGUN-ORNING (5), ni même avec celles de l'équation proposée récemment par BRAUER (2) pour les empilages d'anneaux Raschig.

Débits maximaux à l'engorgement.

Les débits maximaux de fluides consignés dans le tableau IV ont été mesurés à l'engorgement visible du garnissage, moment où se forme à son sommet une couche stable d'eau écumeuse.

TABLEAU IV.

L kg/m ² ·s.....	2,04	4,3	5,8	7,85	10
G kg/m ² ·s.....	0,87	0,60	0,47	0,38	0,30

Nous avons vérifié que ces résultats sont en accord satisfaisant avec la corrélation empirique générale proposée par SHERWOOD, SHIPPLEY et HOLLOWAY (18) compte tenu des modifications apportées par LOBO et ses collaborateurs (14).

III. RETENUE LIQUIDE DYNAMIQUE

Selon la terminologie due à FENSKE, TONBERG et QUIGGLE (7), on a coutume de considérer que la quantité de liquide retenue dans un garnissage est constituée de deux parties :

a) Une contribution indépendante du débit d'arrosage et localisée principalement aux points de contact entre les éléments de garnissage et dans des pores sans communication vers le bas. Ce liquide quasi immobile est appelé la « retenue statique » ;

b) Une contribution qui dépend du débit d'arrosage et qui est en mouvement dans le garnissage : c'est la retenue dynamique.

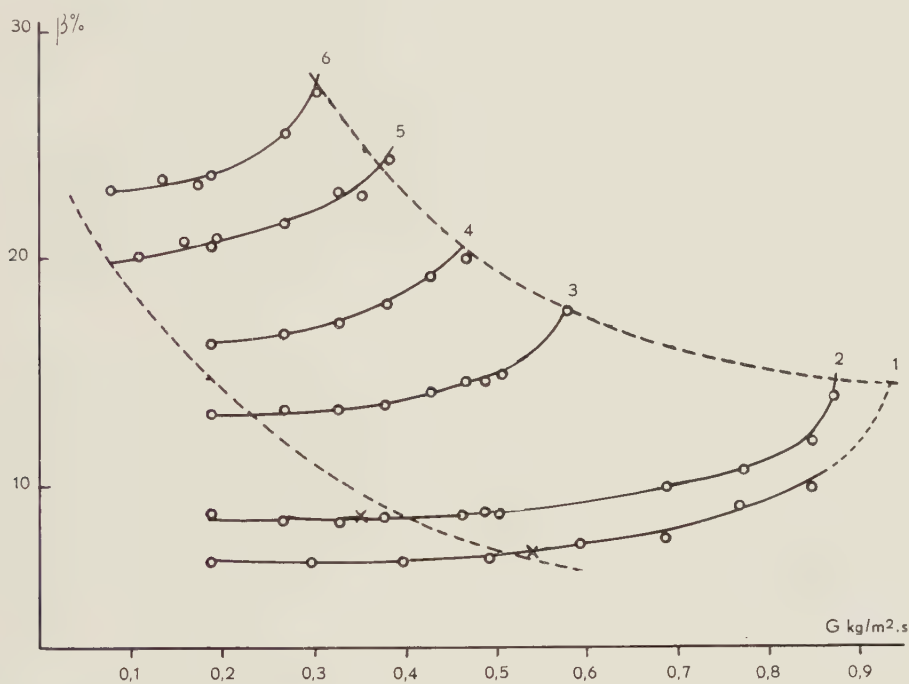
La mesure pratique de la retenue dynamique n'est pas aussi simple qu'on pourrait le penser a priori ; cette grandeur est assez mal définie : en effet, la quantité d'eau qu'on recueille dépend essentiellement du temps de collection.

Il est donc important de normaliser le temps de prélèvement de manière à obtenir des résultats comparables.

Suivant les recommandations de JESSER et ELGIN (10) nous avons effectué les mesures 10 mn après la fermeture simultanée des deux vannes d'arrivée et d'évacuation d'eau (fig. 1).

La retenue dynamique, exprimée en fraction du volume vide du garnissage, est représentée sur la figure 6, en fonction du débit d'air, pour six valeurs différentes du débit d'arrosage. L'examen de cette figure montre que la retenue de colonne, d'abord sensiblement indépendante du débit de gaz se met à croître à mesure que l'on approche de l'engorgement visible.

Les retenues dynamiques de colonne observées loin de l'engorgement, au cours de la présente étude, ont été comparées à celles de FURNAS et FELLINGER (8) mesurées dans les mêmes conditions sur des anneaux Raschig de 9,5 mm (3/8"). Comme le montre la figure 7, l'accord est satisfaisant si l'on tient compte que les retenues de colonne sont définies à 10 % près.



COURBE	1	2	3	4	5	6
$L \text{ kg/m}^2.s$	0,65 (a)	2,04	4,30	5,83	7,85	10,0

(a) : avec transfert d'ammoniac.

FIG. 6. — Retenue de colonne.

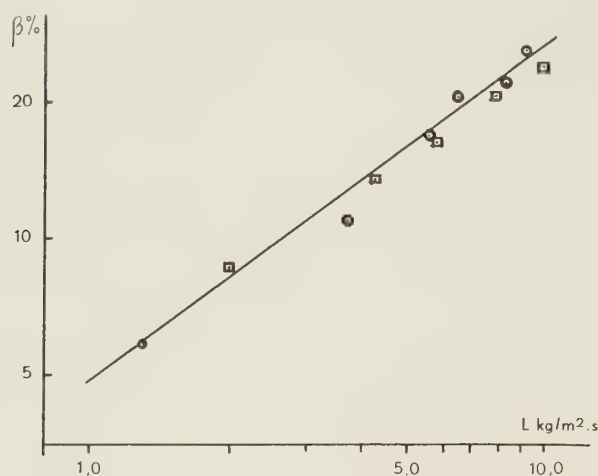


FIG. 7.

—○— : FURNAS et BELLINGER, —□— : présente étude.

IV. TRANSFERT D'AMMONIAC

Le transfert d'ammoniac de l'air à l'eau a été étudié pour huit valeurs du débit gazeux et une densité d'arrosage constante ($0,65 \text{ kg d'eau/m}^2 \cdot \text{s}$). L'air préalablement saturé de vapeur d'eau, contenait environ 1 à 2 % en volume d'ammoniac à l'entrée de la colonne. Un soin tout particulier a été pris pour maintenir les températures des fluides à 20°C . Les résultats sont consignés dans le tableau V.

Bilans de l'ammoniac.

Le calcul des bilans de l'ammoniac constitue une vérification détournée de la rigueur de la méthode expérimentale. Le calcul d'erreur montre en effet (20) que le rapport de la quantité d'ammoniac sortant à la quantité d'ammoniac entrant doit être compris entre 0,92 et 1,08. Comme le montrent les colonnes 2 et 3 du tableau V, les valeurs obtenues expérimentalement se placent bien dans cette fourchette, qu'il s'agisse des bilans calculés pour la colonne entière, ou le garnissage seulement. Ces résultats constituent des justifications a posteriori de l'exactitude de toutes les mesures de débits (rotamètres pour liquide, diaphragmes pour gaz) ainsi que de la validité de la technique d'échantillonnage du gaz et du liquide sous le garnissage.

Coefficients de transfert $K_G a$.

La colonne 4 du tableau V et la figure 8 présentent les valeurs du produit $K_G a$ déduites de nos résultats expérimentaux. On remarque que la variation de $K_G a$ avec le débit de gaz G, présente un point d'inflexion au voisinage du point de charge, aspect analogue à celui observé par DWYER et DODGE en 1941 (4).

Hauteurs d'unité de transfert.

Nos valeurs $(HUT)_G$ sont données dans la colonne 5 du tableau V et sur la figure 9. La hauteur de l'unité de transfert croît d'abord avec le débit de gaz et passe par un maximum situé nettement

au-delà du point de charge. Cette forme est classique : elle ressort par exemple des travaux de FELLINGER (6) cités dans de nombreux traités (12) (15) (17) comme les meilleurs et les plus complets sur l'absorption de l'ammoniac dans les colonnes à garnissage. Il était intéressant de comparer nos résultats à ceux de cet auteur, ainsi qu'à ceux de DWYER et DODGE (4), tous obtenus dans des conditions expérimentales très voisines, comme le montre le tableau VI.

TABLEAU V.

1	2	3	4	5	6
DÉBIT GAZ (kg/m ² ·s)	BILAN DE LA COLONNE	BILAN DU GAR- NISSAGE	K _G a moles/m ³ ·s	HUT (m)	ERREUR (%) SUR HUT
0,18	0,97	1,02	59,5	0,106	2,5
	—	—	60,2	0,104	
0,30	0,97	1,03	78,0	0,135	3,0
	—	—	77,0	0,137	
0,40	1,00	1,01	87,6	0,160	3,5
	—	—	86,2	0,163	
0,495	0,98	1,02	96,4	0,180	3,5
0,595	1,03	1,05	102	0,204	4,5
	—	—	100	0,207	
0,69	0,99	1,03	111	0,219	5,0
	—	—	109	0,221	
0,77	1,01	1,04	128	0,211	6,0
0,85	0,99	1,01	151	0,197	6,5
	—	—	147	0,202	

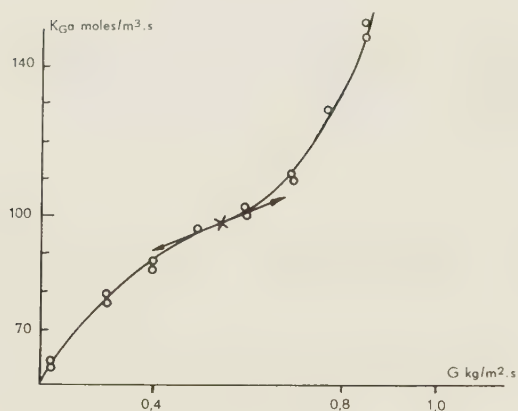


FIG. 9. — Hauteurs d'unité de transfert.
 FELLINGER : 1 : 3/8", 2 : 1/2".
 DWYER et DODGE : 3 : 1/2".
 Présente étude : 4 : 10 mm.
 × : point de charge.

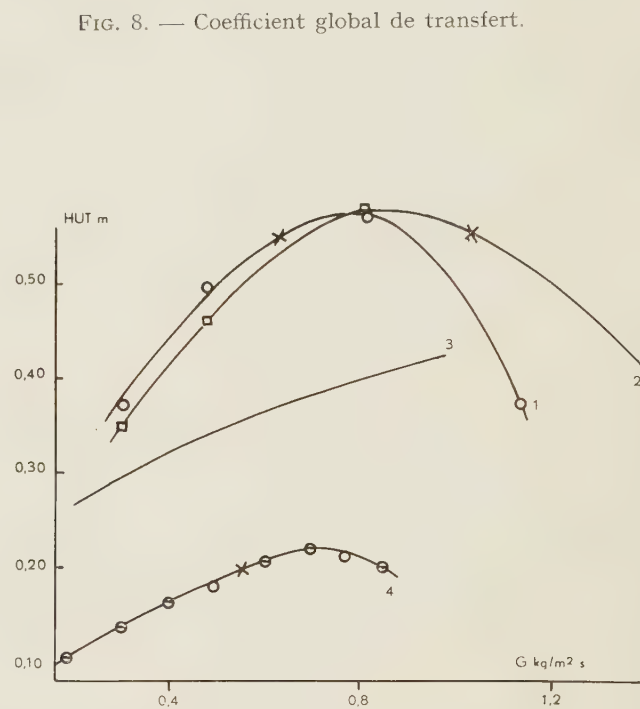


FIG. 8. — Coefficient global de transfert.

TABLEAU VI.

N° DE COURBE SUR FIG. 9	AUTEUR	DIAMÈTRE COLONNE (cm)	ANNEAUX RASCHIG (mm)	POROSITÉ	DÉBIT D'ARROSEMENT (kg/m ² .s)
1	FELLINGER	46	céramique 9,5	0,60	0,68
2	—	—	céramique 12,7	0,61	0,68
3	DWYER et DODGE	30,5	graphite 12,7		0,68
4	présente étude	20	verre 10	0,65	0,65

Les résultats de ces auteurs sont également présentés sur la figure 9. Il apparaît que notre garnissage est deux à trois fois plus efficace que celui de FELLINGER ; pourtant la dimension des anneaux est comparable, d'autant mieux que le rapprochement des courbes 1 et 2 montre que cette grandeur a peu d'influence sur l'efficacité. De plus, les manipulations de FELLINGER ont été conduites à une densité d'arrosage environ 5 % plus forte que la nôtre ; or la hauteur d'unité de transfert diminue quand le débit de liquide augmente (6).

On remarque d'autre part que l'engorgement dans nos expériences, se produit pour un débit de gaz beaucoup plus faible que dans les essais de FELLINGER bien que la porosité de notre garnissage soit la plus grande.

Ces deux points d'opposition flagrante entre les résultats de FELLINGER et les nôtres s'expliquent simultanément si on suppose que le liquide était beaucoup plus mal distribué dans la colonne de FELLINGER. En effet :

1) Des zones entières du garnissage étant parcourues seulement par le gaz, le mauvais contact entre les phases provoque une efficacité médiocre qui se traduit par une grande hauteur d'unité de transfert ;

2) De même, dans les zones sèches du garnissage, l'air passe facilement diminuant le débit qui circule dans les pores où coule du liquide : par suite l'interaction entre les deux fluides y est moindre ce qui retarde corrélativement l'apparition des phénomènes de charge et d'engorgement.

On a vu le soin apporté à résoudre le problème de la répartition de l'eau au sommet du garnissage, qui s'est traduit par l'utilisation d'un distributeur pendulaire.

Au contraire, le distributeur utilisé par FELLINGER est constitué de neuf tubes débitant également, l'un au centre, les huit autres sur un cercle de 30 cm. Le diamètre de la colonne étant de 46 cm, on conçoit comme l'indique l'auteur, qu'une partie notable du garnissage au sommet, ne soit pas mouillée, quel que soit le débit d'arrosage. Il est même certain que ce défaut ne se limite pas au sommet du garnissage du moins au débit $0,68 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$, valeur très faible.

La courbe 3 de la figure 9 a été tracée à partir des résultats de DWYER et DODGE (4) pour des anneaux Raschig de graphite de 1/2 pouce au débit d'eau $0,68 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$. Elle est intermédiaire entre les résultats de FELLINGER et les nôtres : FELLINGER expliquait cette divergence par la participation d'« effets de bout » non corrigés chez ces auteurs.

Dans le montage utilisé ici ces « effets de bout », c'est-à-dire le transfert qui s'effectue d'une part entre le distributeur et le sommet du garnissage, d'autre part entre le bas du garnissage et l'endroit où on y mesure les compositions des fluides, sont réduits au minimum : en effet l'arrosoir pendulaire passe à 2 mm environ du sommet du garnissage, la prise d'échantillon mobile est au ras de la grille : le seul effet perturbateur pouvant exister est celui de la grille qui a une épaisseur de 10 mm.

NOTATIONS

C_i	: composition locale du liquide sous le garnissage ;	L	: débit de liquide rapporté à la colonne vide ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$) ;
D_i	: débit local du liquide sous le garnissage ;	n	: exposant ;
G	: débit de gaz rapporté à la colonne vide ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$) ;	ΔP	: pression différentielle (mètre de colonne d'eau) ;
HUT	: hauteur d'unité de transfert (m) ;	Z	: hauteur garnie (m) ;
K, K'	: coefficients ;	σ	: écart-type.
$K_G a$	: coefficient de transfert ($\text{moles/m}^3 \cdot \text{s}$) ;		

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BAKER, CHILTON et VERNON. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1935, **31**, p. 296.
- (2) BRAUER. — *Chemie Eng. Techn.*, 1957, **29**, p. 785.
- (3) DEGAIN. — Thèse de doctorat ès Sciences. *Université de Nancy*, 1950, p. 64.
- (4) DWYER et DODGE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **33**, p. 485.
- (5) ERGUN et ORNING. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, p. 1179.
- (6) FELLINGER. — *Sc. D. Thesis in Chem. Engineering*, MIT, 1941.
- (7) FENSKE, TONGBERG et QUIGGLE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, p. 1169.
- (8) FURNAS et FELLINGER. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1938, **34**, p. 251.
- (9) GUÉRIN. — *Traité de manipulation et d'analyse des gaz*. Masson et C^{ie} Ed., 1952, p. 375.
- (10) JESSER et ELGIN. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1943, **39**, p. 277.
- (11) LAXTON et HUBER. — *Undergraduate Research. U. of N. C.*, 1934.
- (12) LEVA. — Tower packings and packed tower design. Deuxième édition, *The United States Stoneware Company*, 1953.
- (13) LEVA. — Tower packings and packed tower design. Deuxième édition, *The United States Stoneware Company*, 1953, p. 37.
- (14) LOBO, FRIEND, HASMALL et ZENZ. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1945, **41**, p. 693.
- (15) PERRY. — *Chem. Eng. Handbook*. Mc Graw Hill, 1950.
- (16) PERRY. — *Chem. Eng. Handbook*, Mc Graw Hill, 1950, p. 398.
- (17) SHERWOOD et PIGFORD. — *Absorption and Extraction*. Mc Graw Hill, 1952.
- (18) SHERWOOD, SHIPPLEY et HOLLOWAY. — *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, p. 765.
- (19) SHULMAN, ULLRICH et WELLS. — *Am. Inst. Chem. Eng. Journal*, 1955, **1**, p. 247.
- (20) Documents annexes à la thèse.

Deuxième partie

ÉTUDE DU CHEMINEMENT DU LIQUIDE A TRAVERS LE GARNISSAGE D'UNE COLONNE D'ABSORPTION GAZ-LIQUIDE

On présente un ensemble de mesures simultanées du débit et de la composition du liquide recueilli au moyen de prises d'échantillon de petites dimensions sous le garnissage d'une colonne d'absorption gaz-liquide à contre-courant.

Une étude statistique des résultats expérimentaux montre que l'écoulement du liquide se fait suivant des chemins préférentiels, que sa concentration en soluté extrait de la phase gazeuse n'est pas uniforme sous le garnissage, et permet de mettre en évidence l'existence de dépendances linéaires entre, d'une part, les fluctuations du débit et de la concentration mesurés au même point, d'autre part, les fluctuations de la concentration mesurée en des points différents.

I. EXPOSÉ DU PROBLÈME

De nombreuses études ont été rapportées concernant la distribution du liquide s'écoulant dans le garnissage des colonnes d'absorption gaz-liquide : il est cependant difficile d'en dégager une explication cohérente des phénomènes.

KIRSCHBAUM (4), SELHEIMER (7), SCOTT (6) montrent que le liquide s'accumule d'autant plus au voisinage des parois de la colonne que la hauteur traversée est plus grande.

WEIMANN (10), PERRY et DAVIES (5) et BAKER, CHILTON et VERNON (1) rapportent, au contraire, que dans certaines conditions, la répartition peut devenir uniforme. En particulier, les résultats de BAKER, CHILTON et VERNON (1) indiquent que le liquide atteint une répartition uniforme quand il a traversé une hauteur garnie égale à quatre à cinq fois le diamètre de la colonne, dans la mesure où le rapport :

$$\frac{\text{diamètre de la colonne}}{\text{dimension du remplissage}}$$

est supérieur à 8 (toutefois, WEIMANN (10) donne la valeur 25).

On verra que ces divergences peuvent s'expliquer par la mouillabilité différente du garnissage et des parois de la colonne. A ce sujet, indiquons que CHILA et SCHMIDT (2) montrent théoriquement lorsque la paroi est parfaitement réfléchissante (non mouillable), que la répartition devient uniforme quand le liquide a traversé une hauteur garnie assez grande devant le diamètre de la colonne pour être considérée comme infinie.

Des études expérimentales et théoriques ont été conduites par TOUR et LERMAN (8), (9) dans le but d'analyser la nature profonde de l'écoulement du liquide à travers les garnissages : ces auteurs se sont placés dans un cas de fonctionnement artificiel où les dimensions des colonnes sont telles que le liquide, distribué par un tube central unique, n'en atteint jamais les parois. Dans ces conditions, l'expérience montre que la variation de la densité locale de l'écoulement dans une section droite en fonction de la distance à la projection du distributeur sur cette section est sensiblement représentée par une courbe de Gauss.

Enfin, CHILA et SCHMIDT (2) dérivent des équations théoriques dans le cas général d'un écoulement limité par les parois de la colonne.

Ces études postulent que l'écoulement du liquide dans un garnissage est régi par un mécanisme diffusionnel isotrope : ainsi CHILA et SCHMIDT (2) fondent-ils leur théorie sur une fonction symé-

trique de la probabilité qu'une fraction du liquide ayant traversé un élément de surface en traverse ultérieurement un autre ; aucun travail expérimental ne vient cependant vérifier cette hypothèse. De même, on peut montrer aisément (13) qu'avec le montage de TOUR et LERMAN, un processus diffusionnel implique une loi de distribution gaussienne de la densité locale de l'écoulement en fonction du déplacement radial. Néanmoins une étude approfondie (13) des mesures de ces auteurs ne permet pas d'affirmer que les courbes expérimentales sont représentatives d'une telle loi.

Dans l'exposé qui va suivre, on mettra au contraire en évidence, en prélevant localement le liquide sous le garnissage qu'on ne peut rendre compte du mécanisme de son écoulement au sein de la colonne par une analogie avec un processus diffusionnel. On montrera en effet que le liquide y suit des chemins préférentiels dont on étudiera les modifications spontanées au cours du temps, et surtout celles qui résultent des engorgements successifs du garnissage. L'influence de ces chemins préférentiels sur l'homogénéité du transfert sera examinée.

On proposera ensuite (12) des mécanismes statistiques qui permettent de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus.

II. APPAREILLAGE

La colonne utilisée au cours du présent travail a été décrite dans la première partie. Elle est garnie sur une hauteur de 65 cm d'anneaux Raschig de 10 mm de diamètre (11).

Le garnissage est supporté par une grille à mailles carrées de 9 mm de côté constituée par des bandes d'acier inoxydable.

L'eau est distribuée au sommet de la colonne par un distributeur pendulaire qui assure sa répartition uniforme (11).

Les systèmes de prélèvement.

Un dispositif particulier de prélèvement d'échantillons locaux a été ajouté.

a. Prises d'échantillon du liquide coulant sous le garnissage.

Les manipulations consistent à recueillir le liquide qui coule localement en divers points sous le garnissage. Pour cela, les prises d'échantillon doivent avoir une petite surface de capture afin de collecter des informations locales, sans être cependant trop petites par rapport aux mailles de la grille pour que les mesures ne soient pas perturbées par l'effet directionnel qu'elles pourraient introduire. Enfin les prises d'échantillon doivent être aussi réduites que possible, compte tenu de la restriction précédente de manière à perturber au minimum l'écoulement du gaz sous le garnissage.

Pour concilier ces impératifs, le système de prélèvement décrit par la figure 1 a été adopté : il est constitué par sept tubes d'acier inoxydable de 10 cm de hauteur, 23 mm de diamètre extérieur et 1,5 mm d'épaisseur. Chaque tube est disposé verticalement ; sa partie supérieure est biseautée de telle sorte que la surface de capture est celle d'un cercle de 23 mm de diamètre, soit $4,15 \text{ cm}^2$; à sa partie inférieure, un rétreint permet de fixer un tube de caoutchouc destiné à acheminer le liquide vers l'extérieur.

Un tube d'acier inoxydable T de 14 mm de diamètre traversant la paroi de la colonne par un passage étanche est soudé au système de prélèvement : il est destiné à le déplacer de l'extérieur parallèlement à lui-même. Le tube de prélèvement central est mobile dans un plan de symétrie de l'appareil, les six autres étant deux à deux symétriques par rapport à lui. Leurs axes étant distants

de 27 mm, soit trois fois le module de la grille, il s'ensuit qu'il existe sept positions de l'ensemble des sept tubes pour lesquelles chacun d'eux est placé de la même façon par rapport au support du garnissage. On remarque sur la vue de dessus de la figure 1 qu'en chacune des quarante-neuf positions précitées, un tube de prélèvement quelconque est situé juste sous un nœud et couvre sensiblement quatre mailles de la grille.

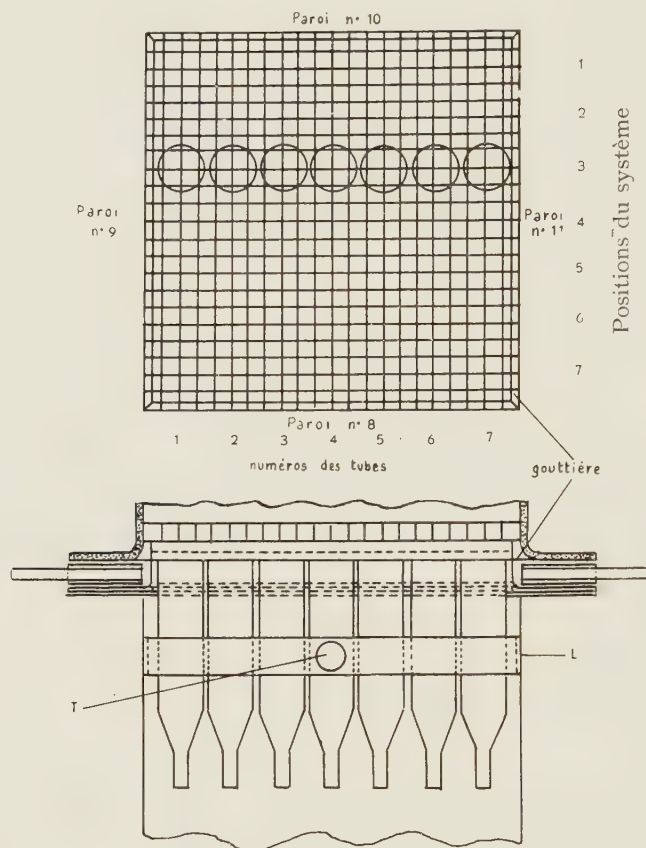


FIG. 1.

b. Prélèvement du liquide aux parois.

Ainsi que le montre la figure 1, les tubes de prélèvement extrêmes ne peuvent capter le liquide qui coule aux environs des parois de la colonne. On a donc été amené à y réaliser un dispositif spécial de prélèvement. Une gouttière, en tôle d'acier inoxydable de 0,5 mm d'épaisseur pliée et soudée court le long des quatre parois ; elle a une hauteur de 20 mm ; à sa partie supérieure repose la grille qui supporte le garnissage. Dans chaque coin de la colonne, la gouttière a été mastiquée ; elle est donc divisée en quatre compartiments relatifs aux quatre parois ; chacun de ces compartiments communique avec l'extérieur par deux canaux d'évacuation de 8 mm de diamètre.

La numérotation des tubes de prélèvement et de leurs positions, celle des gouttières de paroi sont indiquées sur la figure 1. Les tubes de prélèvement et les gouttières de paroi sont reliés à l'extérieur par des siphons de garde désamorçés et des niveaux permettent d'y repérer la hauteur du liquide.

III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Conditions expérimentales.

Les fluides employés ont été l'eau de la ville de Nancy, l'air et l'ammoniac. Trois débits d'eau ont été utilisés qui couvrent la gamme des possibilités de l'appareil. Deux débits d'air correspondant à des fonctionnements de la colonne loin de l'engorgement et en son voisinage immédiat ont été employés pour les débits d'eau extrêmes ; le débit d'eau intermédiaire n'a été expérimenté qu'au voisinage de l'engorgement. Les débits d'eau et d'air utilisés, exprimés en $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$, sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Eau ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$)	0,65	2,04	7,85
	0,30		0,11
Air ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$)	0,98	0,77	0,35

La technique expérimentale consiste à recueillir sous le garnissage des échantillons locaux de liquide pour en déterminer le débit et la composition.

Pour mettre réellement en évidence l'existence des chemins préférentiels, il a paru insuffisant de montrer qu'il existe, à la suite d'une mise en route de la colonne, des inégalités locales de débit sous le garnissage. Il se pourrait, en effet, que ces inégalités soient fortuites et justement dues à la particularité de l'engorgement ayant précédé la mise en équilibre de l'appareil.

Aussi chaque manipulation a-t-elle été répétée successivement trente fois pour chaque condition de fonctionnement de manière à bien éliminer les phénomènes fortuits.

L'ensemble des sept tubes de prélèvement a été maintenu dans la position 3 (fig. 1). Cette position ne manifeste pas de particularité marquante et représente convenablement les autres positions sous le garnissage (13).

2. Mode opératoire.

Les débits d'air et d'eau sont amenés à des valeurs supérieures à ceux correspondant à la situation considérée jusqu'à l'apparition du phénomène d'engorgement, et la colonne est maintenue dans cet état pendant 15 minutes. Les débits d'air et d'eau sont ensuite ajustés aux valeurs désirées. Le but de cet engorgement est non seulement de bien mouiller le garnissage, mais surtout d'essayer de modifier l'arrangement des filets de liquide qui existait au cours de la manipulation précédente.

L'ammoniac gazeux est introduit dans l'air au débit constant choisi. On procède au réglage de la température de l'eau et de l'air : le moment où la température de ces fluides atteint 20°C à $2/10$ de degré près est pris comme instant origine de la mise en équilibre de l'appareil.

Toutes les conditions extérieures étant maintenues constantes, on attend que l'équilibre de transfert de la colonne soit réalisé, puis 10 minutes encore sont consacrées à purger les prises d'échantillon de liquide.

A ce moment, on dirige au moyen d'un système de télécommande l'eau prélevée vers les onze éprouvettes correspondantes en déclanchant un chronomètre.

Les temps de prélèvement employés sont fonction décroissante du débit d'arrosage en eau : ils ont été respectivement de 1, 3 et 10 minutes.

Quand le prélèvement des onze échantillons de liquide est terminé, les débits d'ammoniac, d'air et d'eau sont successivement coupés. Pendant que la colonne s'égoutte, l'eau contenue dans chaque éprouvette est pesée sur une balance *Mettler* pesant à 1 g près et sa concentration en ammoniacque déterminée par dosage avec des solutions titrées d'acide sulfurique en présence de rouge de méthyle comme indicateur (3).

Pendant ce temps le garnissage s'est égoutté ; le même cycle d'opérations est alors recommencé pour la manipulation suivante. Dans chaque situation de fonctionnement de la colonne, trente manipulations identiques sont faites en suivant le processus décrit.

Dans certains cas, le débit de liquide traversant une prise d'échantillon est trop faible pour que la purge en soit effectuée en 10 minutes : sa concentration est alors différente de celle du liquide coulant sous le garnissage quand l'équilibre de transfert est atteint. Ces échantillons ont été éliminés, expliquant ainsi l'origine des nombres différents de trente contenus dans les colonnes 2 des tableaux II.

3. Résultats.

Les résultats bruts se présentent dans chaque situation de fonctionnement de la colonne, sous la forme d'un tableau à onze entrées : les sept tubes de prélèvement et les quatre gouttières de paroi. Chaque case de ce tableau contient les trente valeurs du débit local et les valeurs homologues de la composition du liquide.

L'ensemble des résultats bruts constitue donc un total d'environ 3 300 nombres.

Un examen sommaire de ces résultats expérimentaux permet déjà de voir que chaque ensemble de valeurs de débit ou de composition du liquide correspondant à une prise d'échantillon quelconque, dans une situation de fonctionnement déterminée de la colonne, est constitué d'individus qui fluctuent au hasard autour d'une valeur moyenne à la suite des engorgements successifs.

Plus précisément, on peut vérifier, par utilisation du test χ^2 de Pearson, que dans quarante-neuf des cinquante-trois cas examinés, les échantillons, tant de concentrations que de débits, sont tirés de populations distribuées comme la loi normale de Gauss.

Dès lors, chaque population peut être caractérisée par sa moyenne et son écart-type, valeurs consignées dans les tableaux II, où les compositions sont exprimées en moles/l, les débits en $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{mn}$, sauf pour les gouttières de paroi où ils sont donnés en cm^3/mn , leur surface de capture n'étant pas définie.

IV. ÉTUDE DES CHEMINS PRÉFÉRENTIELS D'ÉCOULEMENT DU LIQUIDE DANS LE GARNISSAGE

1. Effet global de paroi.

En utilisant la technique statistique de l'analyse de variation (13), on a montré que le débit d'eau d'arrosage L et le fait que la colonne fonctionne loin ou au voisinage immédiat de l'engorgement ont une influence significative sur le pourcentage P (%) du débit d'arrosage coulant aux parois.

Au voisinage de l'engorgement, elle se traduit par la relation linéaire suivante :

$$P (\%) = -0,54 L + 19,8$$

TABLEAU II, I.

NUMÉROS DES PRISES D'ÉCHAN- TILLON	SITUATION DE FONCTIONNEMENT : eau : 0,65 kg/m ² ·s ; air : 0,30 kg/m ² ·s					
	a) DÉBITS LOCAUX SOUS LE GARNISSAGE			b) CONCENTRATIONS LOCALES SOUS LE GARNISSAGE		
	NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (cm ³ /cm ² ·mn)		NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (10 ² moles/l)	
		moyenne	écart-type		moyenne	écart-type
1	30	5,0	2,8	30	22,9	2,2
2	30	1,4	0,9	24	22,0	2,1
3	30	2,6	1,0	30	20,8	2,0
4	0			0		
5	30	5,0	2,3	29	23,7	2,3
6	30	2,2	1,5	25	25,0	1,8
7	30	4,7	2,0	30	19,2	3,1
NUMÉROS DES PAROIS		(cm ³ /mn)	(cm ³ /mn)			
8	30	86	16	30	18,6	1,2
9	30	57	10	30	20,3	1,1
10	30	79	12	30	20,1	1,2
11	30	145	14	30	13,9	0,6

TABLEAU II,2.

NUMÉROS DES PRISES D'ÉCHAN- TILLON	SITUATION DE FONCTIONNEMENT : eau : 0,65 kg/m ² .s ; air : 0,98 kg/m ² .s .					
	a) DÉBITS LOCAUX SOUS LE GARNISSAGE			b) CONCENTRATIONS LOCALES SOUS LE GARNISSAGE		
	NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (cm ³ /cm ² .mn)		NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (10 ² moles/l)	
		moyenne	écart-type		moyenne	écart-type
1	30	4,6	0,6	30	13,40	0,37
2	30	3,9	1,3	29	12,42	0,49
3	30	11,5	4,6	30	12,14	0,45
4	30	4,4	2,3	26	12,61	0,52
5	30	6,8	4,4	30	13,41	0,58
6	30	2,8	1,6	24	14,11	0,42
7	30	2,9	0,5	30	13,03	0,52
NUMÉROS DES PAROIS		(cm ³ /mn)	(cm ³ /mn)			
8	30	59	8,3	30	13,09	0,51
9	30	62	11,2	30	14,06	0,50
10	30	86	10,8	30	12,75	0,46
11	30	98	12,2	30	10,98	0,38

TABLEAU II,3.

NUMÉROS DES PRISES D'ÉCHAN- TILLON	SITUATION DE FONCTIONNEMENT : eau : 2,04 kg/m ² ·s ; air : 0,77 kg/m ² ·s					
	a) DÉBITS LOCAUX SOUS LE GARNISSAGE			b) CONCENTRATIONS LOCALES SOUS LE GARNISSAGE		
	NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (cm ³ /cm ² ·mn)		NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (10 ² moles/l)	
		moyenne	écart-type		moyenne	écart-type
1	30	10,5	4,1	30	38,4	3,1
2	30	11,7	2,3	30	35,8	2,2
3	30	17,3	9,3	30	29,3	2,3
4	30	8,5	5,7	30	34,8	2,5
5	30	26,3	7,6	30	34,2	1,5
6	30	16,0	4,7	30	37,7	1,9
7	30	5,9	1,6	30	43,5	2,5
NUMÉROS DES PAROIS		(cm ³ /mn)	(cm ³ /mn)			
8	30	243	44	30	30,1	1,9
9	30	195	23	30	39,6	2,7
10	30	217	46	30	33,6	2,2
11	30	254	18	30	28,2	1,4

TABLEAU II,4.

NUMÉROS DES PRISES D'ÉCHAN- TILLON	SITUATION DE FONCTIONNEMENT : eau : 7,85 kg/m ² .s ; air : 0,11 kg/m ² .s					
	a) DÉBITS LOCAUX SOUS LE GARNISSAGE			b) CONCENTRATIONS LOCALES SOUS LE GARNISSAGE		
	NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (cm ³ /cm ² .mn)		NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (10 ² moles/l)	
		moyenne	écart-type		moyenne	écart-type
1	30	11,2	7,6	26	1,84	0,61
2	30	49,9	31,8	29	0,53	0,18
3	30	16,0	15,3	21	0,56	0,22
4	30	50,4	33,9	29	0,50	0,14
5	30	72,0	47,0	30	0,40	0,10
6	30	33,9	22,6	29	0,47	0,12
7	30	39,3	14,5	30	0,43	0,12
NUMÉROS DES PAROIS		(cm ³ /mn)	(cm ³ /mn)			
8	30	831	58	30	0,43	0,12
9	30	547	49	30	0,87	0,20
10	30	670	51	30	0,52	0,10
11	30	913	51	30	0,32	0,08

TABLEAU 11,5.

NUMÉROS DES PRISES D'ÉCHAN- TILLON	SITUATION DE FONCTIONNEMENT : eau : $7,85 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$; air : $0,35 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$					
	a) DÉBITS LOCAUX SOUS LE GARNISSAGE			b) CONCENTRATIONS LOCALES SOUS LE GARNISSAGE		
	NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{mn}$)		NOMBRE DE MESURES	PARAMÈTRES DE LA POPULATION (10^2 moles/l)	
		moyenne	écart-type		moyenne	écart-type
1	30	20,6	6,7	30	2,68	0,46
2	30	23,0	23	27	1,70	0,35
3	30	18,0	17	22	1,18	0,21
4	30	43,4	22	30	1,06	0,21
5	30	90,7	37	30	0,88	0,13
6	30	42,0	23	29	1,63	0,29
7	30	22,9	8,1	30	2,19	0,40
NUMÉROS DES PAROIS		(cm^3/mn)	(cm^3/mn)			
8	30	897	80	30	1,22	0,15
9	30	504	52	30	2,83	0,35
10	30	655	67	30	1,26	0,14
11	30	913	69	30	1,02	0,19

valable dans le domaine :

$$0,65 \leq L \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} \leq 7,85$$

Réalité de l'effet de paroi.

Le sommet du garnissage est uniformément arrosé (II). Considérons dans ce plan, le long des parois de la colonne, une surface de largeur l ; la longueur des parois étant 80 cm, son aire est $80 l$. Le pourcentage d'eau qui coule dans cette bande est :

$$P' (\%) = 20 l \%$$

puisque la surface totale de la section droite de la colonne est 400 cm^2 .

Tout se passe comme si l'eau collectée par les gouttières de paroi provenait de cette bande périphérique dont, pour chaque situation de fonctionnement, on peut calculer la largeur l (I3). Les valeurs correspondantes de l sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III.

$L \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{s)} \dots\dots\dots$	0,65	0,65	2,04	7,85	7,85
$G \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{s)} \dots\dots\dots$	0,30	0,98	0,77	0,11	0,35
$l \text{ (mm)} \dots\dots\dots$	11,8	9,8	9,3	7,8	7,9

Il semble logique de considérer que les anneaux Raschig qui se trouvent au-dessus des gouttières de paroi sont capables d'y guider les filets qui coulent sur eux : la surface de capture des gouttières est donc de l'ordre de grandeur de la dimension des anneaux Raschig, c'est-à-dire environ 10 mm.

Or, c'est précisément ce même ordre de grandeur que nous trouvons expérimentalement pour les valeurs de l (tableau III). Il faut donc conclure que la quantité d'eau coulant à la paroi ne résulte pas d'une mauvaise distribution due à sa présence. La densité d'écoulement liquide n'est pas plus grande au voisinage de la paroi qu'au sein du garnissage ; il n'y a donc pas d'« effet de paroi ».

Cette conclusion est en désaccord avec celles de KIRSCHBAUM (4), SELHEIMER (7), SCOTT (6) qui rapportent que le liquide coule préférentiellement aux parois de la colonne quand il a parcouru une certaine hauteur garnie. Par contre, elle vient confirmer les observations de WEIMANN (10), PERRY et DAVIES (5) et CHILTON, BAKER et VERNON (1).

Cependant, il faut remarquer que les parois de la colonne sont en chlorure de polyvinyle, matériau non mouillable par l'eau, tandis que les anneaux Raschig en Pyrex le sont ; il s'ensuit que le liquide coulant à la paroi a toute facilité pour rentrer dans le garnissage : il ne se manifeste donc pas spontanément d'accumulation au voisinage des parois qui jouent le rôle de réflecteurs.

2. Stabilité des chemins préférentiels vis-à-vis des engorgements successifs du garnissage.

Définition des chemins préférentiels.

Postulons que l'écoulement du liquide à travers un garnissage peut être expliqué par un processus diffusionnel homogène. On suppose par là même implicitement que le remplissage est parfaitement isotrope.

Sous cette hypothèse, la densité d'arrosage uniforme au sommet du garnissage implique une distribution uniforme du liquide dans toutes les sections droites de la colonne. En particulier, on doit observer que le débit local sous le garnissage est indépendant de la position du point de prélèvement.

Pour vérifier expérimentalement ce fait, on peut, avec notre montage expérimental, recueillir le liquide coulant simultanément dans les différentes prises d'échantillon, pendant un temps t_0 constant, et recommencer trente fois par exemple, une collection analogue sans réengorger la colonne, de manière à voir si les fluctuations au cours du temps des débits locaux sont suffisantes pour rendre compte de leur inégalité. Si ces fluctuations sont insuffisantes pour expliquer la non-uniformité de la répartition sous le garnissage, il faudra conclure que le liquide coule préférentiellement en certains endroits plutôt qu'en d'autres : nous dirons qu'il suit des chemins préférentiels.

Cependant, si à la suite d'un engorgement particulier de la colonne, on a pu mettre en évidence des chemins préférentiels, rien ne prouve a priori qu'ils soient indépendants de cet engorgement qui, en mouillant certains anneaux Raschig, a pu provoquer à l'intérieur du garnissage un arrangement particulier du liquide d'où ils découlent.

C'est la raison pour laquelle on a choisi de réengorger longuement la colonne avant chaque prélèvement. **Ainsi, mettre en évidence la non-uniformité de la distribution du liquide sous le garnissage, c'est du même coup montrer l'existence des chemins préférentiels et leur stabilité vis-à-vis des engorgements successifs.**

Mise en évidence des chemins préférentiels.

L'examen des tableaux II (a) laisse pressentir que la distribution du liquide sous le garnissage n'est certainement pas uniforme. Toutefois, vu les valeurs importantes des écarts-types qui traduisent dans chaque situation de fonctionnement, la dispersion des mesures pour une prise de prélèvement particulière, il est difficile de déterminer a priori avec certitude si les inégalités des débits locaux moyens sont dues ou non aux aléas d'un échantillonnage restreint dans une population statistique unique.

On se propose donc de comparer dans chaque situation de fonctionnement de la colonne, le débit local expérimental mesuré dans les différentes prises d'échantillon au débit théorique qui devait y couler dans l'hypothèse d'un modèle diffusionnel isotrope.

On a vu que la quantité de liquide recueillie aux parois, exprimée en pourcentage du débit d'arrosage varie avec les situations de fonctionnement de la colonne. On prendra donc comme estimation du débit local théorique sous le garnissage, celui correspondant à la répartition uniforme sur la section de la colonne de la différence entre le débit d'arrosage et la quantité moyenne de liquide coulant aux parois.

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Eau ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$).	0,65	0,65	2,04	7,85	7,85
Air ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$).	0,30	0,98	0,77	0,11	0,35
Densité de débit théorique ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{mn}$)	2,98	3,13	9,97	39,59	39,57

Pour chaque prise d'échantillon, la comparaison du débit théorique D_T au débit moyen observé $\bar{D}$ compte tenu du nombre de mesures N et de l'écart-type σ_D de l'échantillon est faite au moyen de la quantité :

$$t = \sqrt{N-1} \frac{|\bar{D} - D_T|}{\sigma_D}$$

qui suit la loi de Student à $N - 1$ degrés de liberté sous réserve que l'échantillon de moyenne $\bar{D}$ soit tiré de la population de moyenne D_T . Les valeurs de t pour tous les échantillons sont consignées dans le tableau V.

TABLEAU V.

DÉBITS (kg/m ² ·s)		NUMÉRO DES PRISES D'ÉCHANTILLON						
		1	2	3	4	5	6	7
EAU	AIR							
0,65	0,30	4,098	9,768	2,019		4,974	2,673	4,527
0,65	0,98	13,418	3,124	10,110	3,005	4,555	9,465	1,990
2,04	0,77	0,748	4,279	4,237	1,457	11,855	6,907	14,301
7,85	0,11	20,520	1,775	8,433	1,750	3,772	1,360	0,105
7,85	0,35	15,588	3,727	6,940	0,933	7,626	0,579	11,299

Interprétation des résultats.

Avec moins de cinq chances sur cent d'émettre des conclusions erronées, t ne peut dépasser la valeur 2,045 si $\bar{D}$ est une estimation de D_T . Par suite, la comparaison des valeurs t du tableau V montre que les débits locaux observés ne sont pas des estimations du débit théorique correspondant dans vingt-cinq cas sur trente-quatre.

Conclusions.

1) La distribution du liquide sous la grille n'est pas uniforme. Le fluide suit donc des chemins préférentiels quand il traverse le garnissage. Ces chemins préférentiels conservent statistiquement leur intégrité malgré les réengorgements successifs de la colonne.

2) Il en résulte qu'on ne peut pas expliquer l'écoulement d'un liquide à travers un garnissage par un processus diffusionnel homogène. En conséquence le garnissage n'est pas isotrope.

3) Il est vraisemblable que les engorgements provoquent un remaniement profond des filets liquides dans le garnissage : la cause des inégalités locales du débit est donc très stable ; on peut penser qu'elles sont dues à des arrangements particuliers des éléments du garnissage qui canalisent le liquide dans certaines directions privilégiées.

3. Influence du débit d'air et du débit d'eau sur la stabilité des chemins préférentiels.

Dans le but de montrer que les chemins préférentiels ne sont pas dus uniquement à des singularités du garnissage, l'influence du débit d'air et du débit d'eau sur leur stabilité a été étudiée.

On a comparé successivement pour chacune des sept prises d'échantillon, les débits locaux mesurés dans les différentes situations de fonctionnement de la colonne, après normation pour les rendre comparables (13).

La technique de l'analyse de variation à deux facteurs contrôlés a été utilisée. Elle a permis de mettre en évidence l'influence des variables L (densités d'arrosage : 0,65 et 7,85 kg/m².s) et G (débits de gaz correspondant à des fonctionnements de la colonne loin ou au voisinage immédiat de l'engorgement), et celle de leur interaction LG qui traduit la non-indépendance de leur participation.

Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le tableau VI : on y a placé la lettre S chaque fois qu'on peut dire, avec la certitude de se tromper moins de cinq fois sur cent, que la variable correspondante a une action significative.

TABLEAU VI.

SOURCE DE VARIATION	NUMÉRO DES PRISES D'ÉCHANTILLON						
	1	2	3	4	5	6	7
L	S		S	S			S
G			S	S	S		S
Interaction LG	S	S	S	S			S

L'examen de ce tableau montre que :

1) Sauf pour la prise d'échantillon n° 6, la valeur du débit d'arrosage et le fait que la colonne fonctionne loin ou au voisinage immédiat de l'engorgement ont une influence certaine sur les chemins préférentiels.

2) A l'exception de la prise d'échantillon n° 5 où seul le débit de gaz a une influence, les deux variables n'agissent pas indépendamment puisque les variances d'interaction sont significatives.

En conclusion les chemins préférentiels dépendent donc à la fois de singularités locales du garnissage, et des débits d'air et d'eau.

4. Corrélation entre les fluctuations des débits mesurés simultanément en des points distincts sous le garnissage.

Nous avons complété cette étude des chemins préférentiels en recherchant si les quantités de liquide recueillies simultanément à la suite de chaque engorgement dans des prises d'échantillon appariées sont statistiquement dépendantes ou indépendantes.

Dans ce but, nous avons calculé le coefficient de corrélation linéaire entre ces grandeurs prises deux à deux.

Le degré de signification de ce coefficient est déterminé au moyen du test *t* de Student.

Nous nous sommes proposés de rechercher d'abord s'il existe une dépendance statistique linéaire entre les débits locaux homologues relatifs à des prises d'échantillon adjacentes. Les calculs ont été faits pour les différentes associations de tubes adjacents complétées par les combinaisons : tube n° 1-paroi n° 9 et tube n° 7-paroi n° 11. Sur trente-huit coefficients de corrélation, cinq seulement sont significativement différents de zéro, au seuil 5 %. Les débits locaux homologues mesurés pour des prises d'échantillon adjacentes sont donc en général linéairement indépendants.

On a examiné ensuite la corrélation analogue qui peut exister entre prises d'échantillon non adjacentes. Dans la situation de fonctionnement : eau : 2,04 kg/m².s ; air : 0,77 kg/m².s, les coefficients de corrélation linéaire entre débits locaux homologues relatifs à toutes les associations deux à deux des prises d'échantillon ont été calculés. Ils ne sont significativement différents de zéro que dans huit cas sur cinquante-cinq ; un seul d'entre eux est relatif à des tubes de prélèvement adjacents (association 6-7).

On peut donc conclure que les débits locaux homologues mesurés dans des prises d'échantillon appariées sont en général linéairement indépendants, que ces prises soient adjacentes ou non.

Toutefois, il faut attirer l'attention sur le fait que l'absence de corrélation linéaire n'implique cependant pas l'indépendance des caractères comparés : il aurait été intéressant de posséder un test directement capable de déceler la dépendance, quelle qu'elle soit ; un tel test existe fondé sur la loi du χ^2 ; malheureusement, il s'est avéré inutilisable, les nombres d'individus des échantillons étant insuffisants.

Si on ne postule pas l'existence de mécanismes déterministes, il est logique de conclure à l'indépendance des débits locaux mesurés pour des prises d'échantillon appariées : en effet, s'il existe une relation algébrique entre la quantité de liquide collectée dans une prise d'échantillon et celle coulant à côté (leur somme est égale au débit d'arrosage), il semble peu probable qu'un déficit dans la prise d'échantillon considérée se traduise par un gain pour une autre prise associée, le liquide ayant une très grande probabilité de couler entre les deux.

Or, dans douze cas sur quatre-vingt-cinq, une dépendance linéaire significative a été mise en évidence ; il faut donc conclure que, dans certains cas assez rares, des mécanismes déterministes lient les débits locaux voisins : ils peuvent aussi bien entraîner des variations dans le même sens qu'en sens inverse (coefficients de corrélation positifs et négatifs).

Nous tenterons (12) d'en donner une explication qualitative schématique.

V. ÉTUDE DES COMPOSITIONS LOCALES DU LIQUIDE SOUS LE GARNISSAGE

1. Non-uniformité de la concentration en ammoniacque.

Au cours des manipulations, un soin tout particulier a été pris pour assurer un arrosage uniforme du garnissage d'une part, une parfaite homogénéité de l'air chargé d'ammoniac d'autre part (11). Vu ces précautions, on aurait pu s'attendre à trouver uniforme la teneur en ammoniacque du liquide coulant sous le garnissage.

L'examen d'ensemble des tableaux II (b) permet de pressentir que, pour une situation de fonctionnement déterminée de la colonne, les concentrations moyennes relatives aux diverses prises d'échantillon sont notablement différentes, en dépit des écarts-types observés.

La méthode de l'analyse de variation appliquée aux résultats expérimentaux (13) confirme cette impression : il y a moins d'une chance sur cent que ces divers échantillons de concentrations soient tirés d'une même population.

La non-uniformité observée ne peut être imputée à une mauvaise technique expérimentale qui

affecterait également toutes les prises d'échantillon. Il s'agit au contraire d'un phénomène ayant une existence réelle et profonde.

Les conséquences de cette conclusion sont importantes, indépendamment du mécanisme qui peut régir et expliquer ce phénomène : en effet, il est illusoire de penser pouvoir mesurer avec précision la concentration d'un liquide coulant sous un garnissage en le prélevant en un faible nombre de points (et à plus forte raison en un seul), ainsi que l'ont fait tous les auteurs qui ont rapporté des mesures d'efficacité sur des colonnes d'absorption gaz-liquide à garnissage et qui ne se sont pas contentés de doser ce liquide quand il quitte la colonne.

La connaissance de ce fait a conduit à la construction d'un dispositif particulièrement adapté à prélever un échantillon réellement représentatif du liquide coulant juste sous le garnissage. Il a été décrit antérieurement (11). Nous discuterons (12) un modèle (garnissage cellulaire), capable d'expliquer qualitativement la non-uniformité de la concentration du liquide coulant sous le garnissage.

2. Relations statistiques entre les fluctuations de la concentration et les fluctuations du débit local.

On a montré l'existence de fluctuations locales du débit de liquide coulant sous un garnissage. Il existe de même des fluctuations locales de concentration ainsi qu'en témoignent les valeurs notables des écarts-types observés sur chaque échantillon (tableaux II (b)). La question se pose de savoir si les fluctuations de la concentration du liquide dépendent ou non des fluctuations du débit.

On montrera (12) en effet qu'on peut, grâce à un bilan de matière, appliqué à un modèle très simple, justifier l'existence d'une corrélation linéaire entre la concentration et l'inverse des débits locaux homologues.

L'interdépendance des fluctuations de débits et de concentrations a été étudiée en calculant les coefficients de régression linéaire r dont le degré de signification a été vérifié à l'aide du test t de Student. On a pu montrer que dans vingt-trois cas sur cinquante-quatre, les fluctuations locales de la composition du liquide sous le garnissage sont liées aux fluctuations de son débit D par des relations statistiques linéaires, de la forme :

$$X - \bar{X} = r \frac{\sigma_x}{\sigma_{1/D}} [1/D - (\bar{1/D})]$$

Les coefficients de corrélation significativement différents de zéro sont en général positifs ce qui traduit qu'une augmentation du débit local D_i entraîne une diminution de la composition homologue X_i . Cependant trois sur vingt-trois sont négatifs.

3. Corrélation entre les fluctuations de la concentration du liquide prélevé simultanément en des points distincts sous le garnissage.

Par analogie avec ce qui a été fait pour les débits locaux, l'existence d'une corrélation linéaire entre les concentrations en ammoniacque dans des prises d'échantillon associées deux à deux a été recherchée.

Pour les prises d'échantillon adjacentes, les coefficients de corrélation linéaire sont dans vingt-cinq cas sur trente-huit, significativement différents de zéro au seuil 5 %. Ils sont tous positifs, indiquant qu'une augmentation de la concentration dans une prise d'échantillon entraîne statistiquement une augmentation dans la prise associée.

Les valeurs des coefficients de corrélation correspondant à tous les groupements par paires des échantillons de compositions homologues ont été calculées dans une situation de fonctionnement

(eau : $2,04 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{s}$; air : $0,77 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{s}$). Dans douze cas sur cinquante-cinq, ils sont significativement différents de zéro au seuil 5 %. Quatre de ces cas correspondent à des couples de prises d'échantillon adjacentes et les huit autres à des couples de prises relativement voisines.

En conclusion, la corrélation entre concentrations ne se manifeste que si la distance entre prises d'échantillon n'est pas trop grande. Les coefficients de corrélation sont positifs, sauf deux : en général, une augmentation de la concentration du liquide dans une prise d'échantillon entraîne statistiquement une augmentation dans celle qui lui est associée ; l'existence même des deux valeurs négatives montre que la corrélation positive généralement obtenue ne peut pas être due à une irréproductibilité du réglage du débit d'ammoniac.

VI. ÉTUDE DES FLUCTUATIONS SPONTANÉES AU COURS DU TEMPS

Des mesures analogues à celles qui viennent d'être rapportées ont été faites au cours du temps sans réengorgements de la colonne.

Cette étude a été conduite à deux fins :

1) Montrer l'existence de rapides fluctuations au cours du temps des débits locaux et des concentrations et voir si une corrélation statistique linéaire peut encore être trouvée entre elles.

2) Déterminer l'influence spécifique des engorgements successifs sur les chemins préférentiels ; jusqu'à présent, il est en effet impossible de distinguer, dans l'instabilité relative des chemins préférentiels, la part imputable aux engorgements de celle due aux fluctuations spontanées des débits locaux au cours du temps, ces deux causes étant intimement mêlées.

Le dispositif expérimental a été légèrement modifié : une prise de prélèvement unique constituée d'une cellule à circulation pour la mesure de la conductibilité électrique en solution est placée sous la grille supportant le garnissage. Elle a une surface de capture de $3,46 \text{ cm}^2$. La conductibilité du liquide traversant cette cellule est enregistrée au cours du temps tandis que le débit est mesuré par lecture toutes les 10 secondes de la graduation d'une balance *Mettler* dont le plateau porte un récipient où est recueilli le liquide.

Les mesures ont été conduites pour les quatre densités d'arrosage suivantes : 7,85 ; 3,96 ; 2,04 ; $0,65 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{s}$; on remarque que trois d'entre elles ont été employées au cours des manipulations décrites plus haut. Les deux débits d'eau les plus grands ont été expérimentés à deux débits d'air différents correspondant à un fonctionnement de la colonne loin de l'engorgement et un fonctionnement en son voisinage immédiat ; les autres débits d'eau n'ont été expérimentés que dans cette dernière situation.

Les résultats sont groupés dans le tableau VII qui indique par colonnes :

- 1-2 : le débit d'eau d'arrosage et le débit d'air définissant la situation de fonctionnement ;
- 3 : le nombre de couples de caractères homologues utilisés pour le calcul du coefficient de corrélation ;
- 4 : le coefficient de corrélation linéaire entre les fluctuations de concentration et les fluctuations de l'inverse du débit local. La lettre (S) signifie que la valeur obtenue est significativement différente de zéro au seuil de 5 % ;
- 5 : la concentration moyenne en ammoniacale en moles/l ;
- 6 : l'écart-type relatif de la concentration ;
- 7 : le débit local moyen en $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{mn}$;
- 8 : l'écart-type relatif du débit.

TABLEAU VII.

1	2	3	4	5	6	7	8
EAU (kg/m ² ·s)	AIR (kg/m ² ·s)	NOMBRE DE COUPLES	COEFFICIENT DE CORRÉLATION	C (moles/l)	$\frac{c_c}{C}$ (%)	D (cm ³ /cm ² ·mn)	$\frac{\sigma_D}{D}$ (%)
7,85	0,32	47 57	0,45 (S) 0,70 (S)	0,0248 0,0226	7,5 9,2	36,4 33,4	12,3 17,8
7,85	0,11	55 20	0,69 (S) 0,01	0,0054 0,0070	24,2 8,0	40,8 110	5 8,6
3,96	0,48	54 50	0,55 (S) 0,72 (S)	0,0488 0,0336	4,0 5,3	44,8 72	10 19
3,96	0,24	49 45	0,45 (S) 0,28	0,0224 0,0362	2,4 2,3	46,5 58	10 22
2,04	0,65	63 55	0,78 (S) 0,66 (S)	0,0380 0,0330	6,7 2,1	23,6 31,2	10,5 9,7
0,65	0,92	60 51	0,45 (S) 0,73 (S)	0,0450 0,0510	1,6 2,0	19,5 20,5	18 13,5

Cette étude permet de tirer les conclusions suivantes :

1) Le débit local mesuré au cours du temps est une variable aléatoire ainsi que le montre clairement l'examen de la colonne n° 8 du tableau où l'écart-type relatif est supérieur à l'erreur expérimentale qui varie de 1,5 à 4,5 %.

2) La concentration en ammoniacque est, elle aussi, une grandeur aléatoire dont les fluctuations sont traduites graphiquement par les courbes d'enregistrement de la résistivité de la solution.

3) Il existe en général, une corrélation statistique linéaire entre les fluctuations de concentration et les fluctuations de l'inverse des débits locaux.

Indiquons enfin qu'une analyse de la variance a permis de conclure que les fluctuations au cours du temps des positions et des débits des filets de liquide au sein du garnissage sont négligeables devant les modifications profondes que leur font subir les engorgements successifs (13).

CONCLUSIONS

Par une technique expérimentale nouvelle et grâce à l'analyse statistique des résultats, on a montré les points suivants :

1) La concentration et le débit du liquide recueilli localement sous le garnissage sont des variables aléatoires distribuées selon la loi normale de Gauss ;

2) L'effet de paroi varie en fonction du débit de liquide et de gaz. En particulier, au voisinage de l'engorgement, la variation est traduite par la formule :

$$P (\%) = - 0,54 L + 19,8$$

Cependant, aucune accumulation anormale de liquide ne se manifeste au voisinage des parois ;

3) L'écoulement du liquide dans un garnissage n'est pas interprétable par un mécanisme diffusif isotrope : il implique au contraire l'existence des chemins préférentiels. Ces chemins préférentiels ne dépendent pas seulement de singularités locales du garnissage ; ils sont influencés par les débits d'air et d'eau ;

4) Il y a en général indépendance entre les débits locaux mesurés simultanément dans des prises d'échantillon appariées. Toutefois, l'existence, dans 10 % des cas, d'une dépendance linéaire statistique, permet de penser qu'il peut exister des mécanismes déterministes liant les débits voisins ;

5) La concentration du liquide à la sortie d'un garnissage où il a extrait à contre-courant un soluté dissous dans un gaz n'est pas statistiquement homogène ;

6) Dans 50 % des cas environ, la composition du liquide est localement liée à l'inverse de son débit par des relations statistiques linéaires ;

7) Il existe en général une corrélation linéaire positive entre les fluctuations des concentrations du liquide prélevé simultanément dans des prises d'échantillon appariées. Elle ne semble cependant pas découler d'une irreproductibilité du débit d'ammoniac envoyé dans la colonne ;

8) Des mesures ont été faites au cours du temps, sans réengorger la colonne. Elles permettent de montrer que les fluctuations au cours du temps des débits et des positions des filets de liquide au sein du garnissage sont négligeables devant les modifications profondes que leur font subir les engorgements successifs ;

Dans la troisième partie, on proposera des modèles statistiques de l'écoulement du liquide à travers un garnissage qui permettent de rendre compte quantitativement ou qualitativement de ces différents points.

NOTATIONS

C	: concentration du liquide (moles/l) ;
D	: débit local (cm ³ /mn) ;
D _T	: débit local théorique (cm ³ /mn) ;
F	: variable de Fisher-Snédecor ;
G	: débit de gaz rapporté à la colonne vide (kg/m ² .s) ;
L	: débit de liquide rapporté à la colonne vide (kg/m ² .s) ;
l	: longueur (cm) ;
N	: nombre de mesures d'un échantillon ;
P (%), P' (%)	: effet de paroi (%) du débit d'arrosage ;
r	: coefficient de corrélation linéaire ;
t	: variable de Student ;
X	: composition du liquide (rapport molaire).

Lettres grecques.

χ ²	: test de Pearson ;
σ	: écart-type.

Indices.

i	: estimation locale individuelle ;
1/D	: relatif à la distribution de l'inverse du débit local ;
X	: relatif à la distribution de la composition du liquide ;
(-)	: moyenne.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BAKER, CHILTON et VERNON. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1935, **31**, 296.
- (2) CHILA et SCHMIDT. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1957, **22**, 896.
- (3) GUÉRIN. — *Traité de manipulation et d'analyse de Gaz. Masson et Cie éditeurs*, Paris, 1952, 375.
- (4) KIRSCHBAUM. — *Ver. Deut. Ing.*, 1931, **75**, pp. 1212-6.
- (5) PERRY et DAVIES. — *Private report, Ramsay Lab. of Chem. Eng. University College, London*, 1933.
- (6) SCOTT. — *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, London, 1935, **13**, 211.
- (7) SELHEIMER. — *Chem. Met. Eng.*, 1934, 149.
- (8) TOUR et LERMAN. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1939, **35**, p. 719.
- (9) TOUR et LERMAN. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1944, **40**, 79.
- (10) WEIMANN. — *Chem. Fabr.*, 1933, 411.
- (11) Première partie.
- (12) Troisième partie.
- (13) Documents annexes à la thèse.

Troisième partie

QUELQUES MODÈLES DE L'ÉCOULEMENT D'UN LIQUIDE A TRAVERS UN GARNISSAGE

On propose deux modèles de l'écoulement du liquide à travers le garnissage des colonnes d'absorption gaz-liquide à contre-courant : ils sont fondés sur l'existence de filets préférentiels.

A l'aide de mécanismes élémentaires simples (micro-colonne d'absorption, diviseurs et mélangeur de filets) compatibles avec ces modèles, il explique l'existence de diverses dépendances statistiques locales entre débits et concentrations du liquide.

L'accord avec des résultats expérimentaux publiés dans la deuxième partie est satisfaisant.

INTRODUCTION

On a décrit (8) une méthode expérimentale nouvelle pour étudier la nature de l'écoulement du liquide et l'uniformité du transfert dans les colonnes d'absorption gaz-liquide à garnissage.

L'étude statistique des résultats expérimentaux obtenus (8) a permis de mettre en évidence les points suivants :

a) Sous le garnissage, le débit du liquide fluctue localement autour de valeurs moyennes distinctes selon la position du prélèvement. Ces fluctuations se manifestent quand les mesures sont faites à la suite d'engorgements successifs de la colonne et, à un degré moindre quand elles sont faites au cours du temps, à la suite d'un engorgement déterminé ; leur amplitude étant insuffisante pour expliquer statistiquement l'inégalité des débits locaux moyens, on a pu conclure que le liquide suit des chemins préférentiels quand il traverse le garnissage.

b) La concentration du liquide en soluté extrait de la phase gazeuse fluctue localement et n'est pas homogène à la sortie du garnissage.

c) Il existe des relations statistiques qui lient d'une part les fluctuations locales du débit et de la concentration du liquide prélevé en un point, d'autre part, les fluctuations des débits du liquide recueilli en des points différents dans la mesure cependant où ils ne sont pas trop éloignés.

On se propose, pour rendre compte de ces conclusions expérimentales, d'élaborer des « modèles » d'écoulement pour le liquide qui traverse le garnissage d'une colonne d'absorption.

I. ESSAI D'INTERPRÉTATION DES FLUCTUATIONS DES DÉBITS LOCAUX

Les débits locaux mesurés sous un garnissage sont des grandeurs aléatoires dont les valeurs moyennes, pour une même situation de fonctionnement de la colonne, sont significativement différentes les unes des autres selon la position de la prise de prélèvement (8).

Il ne faut donc pas chercher à en rendre compte par un modèle diffusionnel homogène (8) mais au contraire schématiser l'écoulement du liquide à travers la colonne par des modèles statistiques assez simples pour qu'en fonction de leurs paramètres, on puisse calculer la moyenne et la variance du débit local.

Dans la recherche d'un modèle conforme à l'expérience, on s'appuiera sur le fait que, dans un garnissage, le liquide s'écoule sous forme de filets possédant une certaine individualité. L'existence de ces filets est en accord avec les conclusions de TOUR et LERMAN (6) et de JESSER et ELGIN (1). Elle ressort aussi de l'examen de la colonne en fonctionnement pour autant que la portion de garnissage visible à travers les parois transparentes soit une bonne image de ce qui se passe au sein même du remplissage.

Interprétation des fluctuations des débits locaux mesurés à la suite d'engorgements successifs. Le modèle à filets mobiles.

On a montré (8) que les fluctuations des débits locaux mesurés au cours du temps, sont négligeables vis-à-vis des fluctuations consécutives aux engorgements successifs : c'est donc à ces dernières que nous nous intéresserons tout d'abord.

Considérons sous la grille-support du garnissage, une prise d'échantillon (tube de prélèvement ou gouttière de paroi) et les N' filets qui y coulent à un instant donné, et faisons les deux hypothèses suivantes :

Pendant toute la durée d'un prélèvement :

- 1) Les débits W des différents filets restent constants ;
- 2) Le nombre N' des filets collectés est invariant.

Cependant, ces grandeurs prennent des valeurs différentes à la suite des remaniements provoqués par les engorgements successifs. Au cours d'un prélèvement, on recueille donc dans la prise d'échantillon le débit de liquide D (cm^3/mn) :

$$D = \sum_{i=1}^{N'} W_i$$

où W et N' suivent des lois de probabilités déterminées.

On démontre (3) s'il y a indépendance entre W et N' , que la moyenne de cette quantité est :

$$\text{moy. } (D) = \text{moy. } (N') \text{ moy. } (W)$$

et sa variance :

$$\text{var. } (D) = \text{moy. } (N') \text{ var. } (W) + \text{var. } (N') [\text{moy. } (W)]^2 \quad [1]$$

Dans les différentes situations de fonctionnement utilisées, on dispose pour chaque prise d'échantillon, des quantités expérimentales : moy. (D) et var. (D) déterminées précédemment (8). On se propose d'en déduire les paramètres des distributions statistiques des variables W et N' .

A cet effet, des hypothèses doivent être faites sur les lois de distribution de ces variables : la densité de probabilité de W doit être continue et telle que W soit non-négatif ; celle de N' , au contraire, doit être discontinue, cette variable ne pouvant prendre que des valeurs entières. On adoptera les hypothèses suivantes :

1) Dans une situation de fonctionnement déterminée, les débits W des filets suivent la même loi normale de moyenne W_0 et d'écart type σ_0 .

2) Le nombre N' de filets coulant au cours d'un prélèvement particulier dans une prise d'échantillon est une variable aléatoire binominale, définie par la loi (N, p, q) où N est le nombre total, entier, des filets susceptibles de couler dans cette prise d'échantillon à la suite d'une infinité d'engorgements, p la probabilité qu'un de ces N filets soit recueilli et $q = 1 - p$ la probabilité complémentaire qu'il ne soit pas collecté. Les quantités N, p, q , sont spécifiques de chaque prise.

Cependant le problème reste indéterminé car on ne dispose que de trois équations pour calculer les cinq inconnues W_0, σ_0, N, p et q : il faut introduire des hypothèses simplificatrices. En fait, on se contentera de donner à chaque filet la possibilité d'avoir un débit nul, c'est-à-dire de ne pas exister dans tous les arrangements réalisables au sein du garnissage et dans ce but, on posera :

$$\sigma_0 = \frac{W_0}{3} \quad [2]$$

relation qui implique que W peut être nul statistiquement deux fois sur mille. Cette hypothèse distord légèrement la loi de probabilité puisque W doit être non négatif.

Les formules [1] s'écrivent alors après réarrangement et compte tenu des propriétés de la loi binominale :

$$\begin{aligned} \frac{\text{var. (D)}}{\text{moy. (D)}} &= W_0 (q + 1/9) \\ \frac{\text{var. (D)}}{\text{moy. (D)}^2} &= \frac{1}{N} [(10/9)p - 1] \end{aligned} \quad [3]$$

Une dernière indétermination subsiste qui sera levée dans une certaine mesure par les conditions supplémentaires suivantes :

- 1) N doit être entier ;
- 2) La valeur moyenne W_0 du débit des filets devrait être la même pour tous les filets. Dans chaque situation de fonctionnement, on verra qu'il sera cependant nécessaire de considérer deux valeurs de W_0 distinctes, suivant que les filets sont éloignés ou proches des parois.

Résolution pratique du problème.

Le système d'équations a été résolu par une méthode graphique d'approximations successives (9) : en calculant les logarithmes des deux membres des équations [3], on voit que chaque prise d'échantillon, dans chaque situation de fonctionnement, est représentée par une droite de pente $+1$ dans le diagramme :

$$\text{Log } N \text{ vs } \text{Log } (10p/9 - 1)$$

et par une droite de pente -1 dans le diagramme :

$$\text{Log } W_0 \text{ vs } \text{Log } (q + 1/9)$$

A chaque valeur entière de N , correspond une valeur de p , donc une valeur de q , d'où l'on déduit finalement W_0 . On cherche ainsi, par approximations successives, la famille des valeurs de N qui donne sensiblement la même valeur de W_0 pour les diverses prises d'échantillon groupées.

Le problème, on l'a vu, est indéterminé puisque le nombre des inconnues surpasse le nombre de conditions algébriques : dans certains cas, on n'a trouvé qu'une seule solution satisfaisant au groupe de prises d'échantillon considéré ; dans d'autres cas, plusieurs valeurs de N et par suite des esti-

mations de W_0 , σ_0 , p et q satisfont au problème : on a alors calculé les valeurs extrêmes pour chiffrer l'incertitude de la détermination (tableaux I). Ceci ne signifie cependant pas qu'on peut associer aux différentes valeurs N de la fourchette correspondant à une prise d'échantillon, n'importe quelle valeur de celles relatives aux autres : le nombre de solutions n'est donc pas si élevé qu'on pourrait le penser a priori.

Il est important de remarquer que dans chaque situation de fonctionnement, il a été possible de rendre compte des résultats expérimentaux à l'aide de deux valeurs de W_0 seulement ; elles sont relatives à deux classes de prises d'échantillon :

- 1) Les quatre gouttières de parois et les deux tubes de prélèvement qui leur sont adjacents (tubes 1 et 7) (8) ;
- 2) Les cinq tubes situés sous la région centrale du garnissage.

En effet, les valeurs de W_0 satisfaisant au premier groupe sont beaucoup trop faibles pour être compatibles avec celles satisfaisant au deuxième. Cette distinction est logique : il n'est pas contraire à l'intuition que, si des mécanismes particuliers existent au voisinage des parois, ils exercent leur action sur les tubes de prélèvement immédiatement voisins. Cependant, pour la situation de fonctionnement eau : $0,65 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$, air : $0,30 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$, les deux valeurs se confondent, une seule ayant été trouvée suffisante pour rendre compte des résultats expérimentaux : il semble donc que, dans ce cas, un seul type de mécanisme gouverne l'écoulement du liquide au sein du garnissage. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Vérification statistique du modèle.

Il n'est bien sûr pas possible, N devant être entier, de trouver une seule valeur W_0 satisfaisant aux diverses prises d'échantillon du groupement considéré. La solution cherchée est construite de telle sorte qu'elles soient aussi voisines que possible ; puis, pour satisfaire au modèle, on prend comme estimation du débit moyen des filets $\bar{W}_0$, la moyenne des W_0 déterminés. L'écart-type $\bar{\sigma}_0$ s'en déduit immédiatement par la relation [2].

Il faut par suite vérifier que les résultats expérimentaux relatifs au groupe de prises d'échantillon considéré sont compatibles avec la distribution normale unique $(\bar{W}_0, \bar{\sigma}_0)$ du débit W des filets.

Dans ce but, utilisant les valeurs N , p et q précédemment déterminées et les valeurs uniques $\bar{W}_0$ et $\bar{\sigma}_0$, on recalcule, à l'aide des formules [1] les moyennes et les variances des débits locaux conformes au modèle. Ces quantités diffèrent de celles mesurées expérimentalement (tableaux I). Il faut déterminer si elles sont statistiquement compatibles avec elles.

La vérification est faite à l'aide de test t de Student ;

$$t = (\sqrt{v-1}) \frac{|D_{\text{mesuré}} - D_{\text{estimé}}|}{\sigma_{\text{estimé}}}$$

pour les débits moyens (v étant le nombre d'individus de l'échantillon (8) ayant servi à calculer D mesuré, c'est-à-dire 30) et par le test F de Fisher pour les variances en considérant que les nombres de degrés de liberté relatifs aux variances estimée et mesurée sont respectivement l'infini et 30.

Résultats.

Les résultats sont consignés dans les tableaux I où l'on a indiqué successivement pour chaque prise d'échantillon :

- 1) Les valeurs estimées $\bar{W}_0$ et $\bar{\sigma}_0$ de la moyenne et de l'écart-type définissant la distribution normale du débit des filets ;

TABLEAU I, I.

 SITUATION DE FONCTIONNEMENT : eau : 0,65 kg/m²·s ; air : 0,30 kg/m²·s.

PRISES D'ÉCHANTILLON	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11
$\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
$\bar{\sigma}_0$ (cm ³ /mn)	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
N	22	1	2	7	3	6	19	11	15	26
p	0,15	0,83	0,89	0,47	0,50	0,53	0,70	0,83	0,82	0,895
Np	3,30	0,83	1,78	3,29	1,50	3,18	13,30	9,13	12,30	23,27
D estimé (cm ³ /mn)	20,69	5,20	11,16	20,62	9,40	19,94	83,4	57,3	77,12	146
D mesuré (cm ³ /mn)	20,75	5,81	10,79	20,75	9,13	19,50	86	57	79	145
t	0,02	0,98	0,53	0,07	0,25	0,28	0,93	0,13	0,84	0,34
fourchette P (%)	> 90	30-40	50-60	> 90	70-80	70-80	30-40	80-90	40-50	70-80
var. D estimée	124	9,1	15,3	82,8	36	72,5	215	101	141	197
var. D mesurée	125	11	14	83	34	69	225	100	144	196
F	1,01	1,20	1,09	1,01	1,05	1,05	1,04	1,01	1,02	1,01
F (1 %)	1,70	1,70	2,01	1,70	2,01	2,01	1,70	2,01	1,70	2,01

TABLEAU I; 2 a.

SITUATION DE FONCTIONNEMENT
 eau : 0,65 kg/m².s ; air : 0,98 kg/m².s.

PRISES D'ÉCHANTILLON	2	3	4	5	6
$\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	14,9	14,9	14,9	14,9	14,9
$\bar{\tau}_0$ (cm ³ /mn)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
N	1	5	2	3	1
p	0,99	0,63	0,73	0,50	0,84
Np	0,99	3,15	1,46	1,50	0,84
D estimé (cm ³ /mn)	14,8	46,9	21,7	22,3	12,5
D mesuré (cm ³ /mn)	16,2	47,7	18,2	28,2	11,6
t	1,42	0,22	2,05	1,77	0,72
fourchette P (%)	10-20	80-90	5-10	5-10	40-50
var. D estimée	26	334	122	203	50
var. D mesurée	29	348	83	318	44
F	1,11	1,04	1,46	1,56	1,13
F (1 %)	1,70	1,70	2,01	1,70	2,01

TABLEAU I, 2 b.

SITUATION DE FONCTIONNEMENT
 eau : 0,65 kg/m²·s ; air : 0,98 kg/m²·s.

PRISES D'ÉCHANTILLON	1	7	8	9	10	11
$\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
$\bar{\sigma}_0$ (cm ³ /mn)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
N	7	5	34	64	54	68
	10	7	60	290	106	160
$\bar{p}$	0,99	0,96	0,67	0,37	0,61	0,55
	0,945	0,92	0,51	0,11	0,43	0,33
N $\bar{p}$	6,93	4,80	22,8	23,7	32,9	37,4
	9,45	6,44	30,6	31,9	45,6	52,8
D estimé (cm ³ /mn)	18,0	12,5	59,2	61,6	85,6	97,2
	17,9	12,2	58,1	60,6	86,6	100,3
D mesuré (cm ³ /mn)	19,0	12,0	59	62	86	98
t	2,13	1,16	0,15	0,21	0,17	0,34
	2,29	0,51	0,56	0,23	0,30	1,04
fourchette P (%)	2-5	20-30	80-90	80-90	80-90	70-80
	2-5	60-70	50-60	80-90	70-80	30-40
var. D estimée	5	4	66	116	108	138
	6	4	66	115	112	149
var. D mesurée	6,2	4,3	67	121	112	144
F	1,24	1,07	1,02	1,04	1,03	1,04
	1,03	1,07	1,02	1,15	1	1,03
F (1 %)	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	2,01

TABLEAU I,3.

SITUATION DE FONCTIONNEMENT
eau : 2,04 kg/m²·s ; air : 0,77 kg/m²·s.

PRISES D'ÉCHANTILLON	2	3	4	5	6	1	7	8	9	10	11
$\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
$\bar{\sigma}_0$ (cm ³ /mn)	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
N	3	60	8	13	6	12	3	110	27	132	29
$\bar{p}$	1	0,06	0,24	0,51	0,73	0,40	0,93	0,25	0,81	0,17	0,985
N $\bar{p}$	3,00	3,60	1,92	6,63	4,38	4,80	2,79	27,5	21,9	22,4	28,6
D estimé (cm ³ /mn)	48,9	58,7	31,3	108,1	71,4	42,2	24,5	242,0	192,4	197,5	251,3
D mesuré (cm ³ /mn)	48,5	71,8	35,3	109,1	66,4	43,6	24,5	243	195	217	254
t	0,26	1,84	0,92	0,18	1,37	0,43	0,06	0,12	0,59	2,33	0,84
fourchette P (%)	70-80	5-10	30-40	80-90	10-20	60-70	>90	>90	50-60	2-5	40-50
var. D estimée	88	1 004	445	1 056	442	264	39	1 833	509	1 610	278
var. D mesurée	83	1 458	540	943	380	275	38	1 849	529	2 025	289
F _i	1,06	1,45	1,21	1,11	1,16	1,04	1,02	1,01	1,03	1,25	1,03
F (1 °o)	2,01	1,70	1,70	2,01	2,01	1,70	2,01	1,70	1,70	1,70	1,70

TABLEAU I,4.

 SITUATION DE FONCTIONNEMENT
 eau : 7,85 kg/m²·s ; air : 0,11 kg/m²·s.

PRISES D'ÉCHANTILLON	2	3	4	5	6	1	7	8	9	10	11
$\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	115	115	115	115	115	22,1	22,1	22,1	22,1	22,1	22,1
$\bar{\sigma}_0$ (cm ³ /mn)	38,3	38,3	38,3	38,3	38,3	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
N	5	1	6	42	2	11	57	40	27	32	42
p	0,37	0,58	0,30	0,06	0,60	0,19	0,13	0,93	0,92	0,94	0,985
Np	1,85	0,58	1,80	2,52	1,20	2,09	7,41	37,2	24,8	30,1	41,4
D estimé (cm ³ /mn)	212,7	66,7	207,0	289,8	138,0	46,2	163,8	822	549	665	914
D mesuré (cm ³ /mn)	207,1	66,4	209,2	298,8	140,7	46,5	163,1	831	547	670	913
t	0,23	0,02	0,08	0,25	0,15	0,05	0,06	0,84	0,22	0,53	0,13
fourchette P (%)	80-90	> 90	> 90	80-90	80-90	> 90	> 90	40-50	80-90	60-70	80-90
var. D estimée	18 055	4 025	19 303	35 039	8 108	939	3 556	3 307	2 327	2 526	2 568
var. D mesurée	16 871	3 926	19 096	36 760	8 487	943	3 521	3 249	2 304	2 500	2 500
F	1,07	1,02	1,01	1,04	1,05	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,02
F (1 %)	2,01	2,01	2,01	1,70	1,70	1,70	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01

TABLEAU I, 5 a.

SITUATION DE FONCTIONNEMENT
eau : 7,85 kg/m².s ; air : 0,35 kg/m².s.

PRISES D'ÉCHANTILLON	2	3	4	5	6
$\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	123,6	123,6	123,6	123,6	123,6
	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
$\bar{\sigma}_0$ (cm ³ /mn)	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2
	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6
N	2	1	2	5	2
	2	3	4	8	3
$\bar{p}$	0,38	0,60	0,735	0,62	0,695
	0,13	0,41	0,63	0,49	0,585
$N\bar{p}$	0,76	0,60	1,47	3,10	1,39
	1,04	0,82	1,89	3,92	1,75
D estimé (cm ³ /mn)	93,9	74,2	181,7	383,2	171,8
	98,8	77,9	179,5	372,4	166,2
D mesuré (cm ³ /mn)	97,9	74,7	180,1	376,4	174,3
$\bar{t}$	0,22	0,04	0,09	0,24	0,14
	0,04	0,24	0,03	0,14	0,45
fourchette P (%)	80-90	>90	>90	80-90	80-90
	>90	80-90	>90	80-90	60-70
var. D estimée	8 470	4 684	8 453	23 288	8 775
	9 160	5 151	8 204	21 964	8 335
var. D mesurée	9 110	4 802	8 259	22 443	8 952
F	1,07	1,02	1,02	1,03	1,02
	1,01	1,07	1,01	1,02	1,07
F (1 %)	1,70	1,70	2,01	2,01	1,70
	2,01	2,01	1,70	1,70	1,70

TABLEAU I, 5 b.

SITUATION DE FONCTIONNEMENT
 eau : 7,85 kg/m²·s ; air : 0,35 kg/m²·s.

PRISES D'ÉCHANTILLON	1	7	8	9	10	11
$\bar{W}_0$ (cm/m ³ n)	32,3	32,3	32,3	32,3	32,3	32,3
	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
$\bar{\sigma}_0$ (cm ³ /mn)	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
N	3	4	30	17	22	29
	18	46	140	62	94	113
p	0,85	0,75	0,90	0,95	0,91	0,96
	0,39	0,17	0,53	0,68	0,57	0,69
Np	2,54	3,00	27,0	16,1	20,0	27,8
	7,02	7,82	74,2	42,2	53,6	77,9
D estimé (cm ³ /mn)	82,0	96,9	872	522	645	897
	84,2	93,8	890	506	643	936
D mesuré (cm ³ /mn)	85,5	95,0	897	504	655	913
l	0,67	0,14	1,70	1,86	0,81	1,26
	0,24	0,19	0,44	0,20	0,98	1,79
fourchette P (%)	40-50	80-90	5-10	5-10	40-50	20-30
	80-90	80-90	60-70	80-90	30-40	5-10
var. D estimée	703	1 132	5 966	2 729	4 249	4 461
	728	1 059	6 208	2 616	4 175	4 727
var. D mesurée	761	1 074	6 241	2 601	4 356	4 624
F	1,08	1,05	1,04	1,04	1,02	1,03
	1,04	1,01	1,01	1,01	1,04	1,02
F (1 %)	2,01	2,01	1,70	1,70	2,01	2,01
	2,01	1,70	1,70	1,70	2,01	1,70

- 2) Le nombre maximal N de filets pouvant couler dans la prise d'échantillon,
la probabilité p qu'un filet soit recueilli,
le nombre moyen Np de filets collectés ;
- 3) Le débit local moyen D estimé d'après le modèle et mesuré expérimentalement,
la valeur t du test de comparaison,
la fourchette des probabilités (%) encadrant celle d'observer la valeur t calculée sous l'hypothèse que D estimé est une estimation satisfaisante de D expérimental ;
- 4) Les variances du débit local estimée d'après le modèle et mesurée expérimentalement,
la valeur F du test de Fisher-Snédecor pour la comparaison de ces variances,
la valeur F tirée de la table de Fisher-Snédecor au seuil 99 % compte tenu des nombres de degrés de liberté.

Dans certains tableaux, les cases ont été doublées ; elles contiennent alors les valeurs extrêmes que peuvent prendre les variables et les quantités indiquées ci-dessus pour satisfaire au modèle. Il est bien évident que la correspondance entre les valeurs homologues découle de leur position dans les cases.

L'examen des tableaux montre que les tests statistiques utilisés pour comparer les débits locaux moyens des filets et leur variance ne s'opposent dans aucun cas à ce que les valeurs calculées d'après le modèle proposé soient des estimations de celles réellement mesurées.

Estimation du nombre moyen et du diamètre des filets coulant dans le garnissage. Comparaison avec le modèle de Kozeny.

L'examen des tableaux I montre qu'il suffit, en général, de deux valeurs du débit moyen $\bar{W}_0$ des filets pour rendre compte des résultats expérimentaux : il existe donc dans le garnissage deux zones distinctes, l'une centrale, l'autre périphérique. La géométrie de la colonne et de la batterie des sept tubes de prélèvement est telle (7), (8) que leurs aires sont égales et valent chacune 200 cm². On calcule aisément le débit de liquide qui coule dans chaque zone et divisant ces débits par la valeur correspondante de $\bar{W}_0$, on obtient les estimations N_m (tableau II) du nombre moyen des filets présents dans chacune d'elles.

L'examen de ce tableau montre que dans la zone périphérique les filets sont nombreux et de débit faible ; dans la zone centrale au contraire, ils sont beaucoup moins nombreux et leur débit est élevé.

Cette discontinuité a vraisemblablement son origine dans l'excès de porosité qui règne au voisinage des parois : l'épaisseur de la zone perturbée calculée d'après les travaux de SCHWARTZ et SMITH (4) et de SHAFFER (5) est d'ailleurs en excellent accord avec celle qui découle du modèle à filets mobiles.

Dans cette zone perturbée, SCHWARTZ et SMITH (4) rapportent que le gaz circule à une vitesse plus grande qu'au sein du garnissage : dans la région périphérique, il exerce donc une action intense sur le liquide, provoquant sa dispersion en petits filets ; au contraire, au sein du garnissage où sa vitesse est plus faible, l'interaction est moindre et rend possible la stabilité de filets plus gros.

Par ce mécanisme qualitatif, on peut donc donner un sens physique aux deux distributions distinctes des débits des filets liquides, nécessaires en général pour satisfaire au modèle. Bien plus, loin de l'engorgement, au très faible débit d'arrosage : 0,65 kg/m²·s, on peut penser que l'interaction entre le gaz et le liquide étant négligeable, les filets s'écoulent librement partout : le modèle proposé prédit alors une distribution unique de leur débit.

On a rapporté dans la première partie des mesures de la retenue dynamique de colonne β exprimée en pourcentage de la porosité. Compte tenu de ces valeurs et de la porosité ϵ du garnissage (7), on déduit la vitesse moyenne vraie u_{mv} du liquide qui permet de calculer les diamètres des filets dans les différentes situations de fonctionnement de la colonne. Les résultats sont également consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

DIAMÈTRES ET NOMBRES MOYENS DE FILETS LIQUIDES COULANT DANS LE GARNISSAGE.

Débit d'eau ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$).....	0,65	0,65	2,04	7,85	7,85
Débit d'air ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$).....	0,30	0,98	0,77	0,11	0,35
Vitesse moyenne d'écoulement du liquide dans le garnissage : u_{mv} (cm/s).....	1,5	1,0	2,8	5,8	5,1
<i>Zone centrale (200 cm²).</i>					
Débit moyen d'un filet : $\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	6,3	14,9	16,3	115	95 à 124
Nombre moyen de filets : N_m	94	42	122	68	64 à 83
Diamètre moyen d'un filet (cm).	0,3	0,56	0,35	0,65	0,49 à 0,72
<i>Zone périphérique (200 cm²).</i>					
Débit moyen d'un filet : $\bar{W}_0$ (cm ³ /mn)	6,3	1,9 à 2,6	8,8	22,1	12 à 32
Nombre moyen de filets : N_m	152	350 à 491	330	490	337 à 907
Diamètre moyen d'un filet (cm).	0,3	0,2 à 0,25	0,26	0,28	0,22 à 0,37

La comparaison de ces résultats avec ceux déduits du modèle classique de garnissage dû à KOZENY (2) permet de tirer d'intéressantes conclusions. Compte tenu, en effet, de la porosité du garnissage ($\varepsilon = 0,67$) et de sa surface spécifique ($1\,360\text{ m}^2/\text{m}^3$), le diamètre hydraulique des pores dans le modèle de KOZENY est $d_h = 0,6\text{ cm}$, et le nombre moyen de bouches de pores par unité d'aire de section droite de garnissage est $n_p = 1,7\text{ pores/cm}^2$; il en résulte que chacune des deux zones contient en moyenne 340 bouches de pores.

L'accord de ces valeurs avec les nombres et les diamètres des filets liquides, donnés dans le tableau II est particulièrement satisfaisant. Dans la zone centrale, le nombre moyen de filets est, dans tous les cas, très inférieur au nombre de pores : 10 à 40 % d'entre eux sont parcourus par du liquide ; dans les autres ne circule que du gaz. Bien plus, la comparaison des diamètres de pores et de filets fait apparaître qu'à faible débit d'arrosage et loin de l'engorgement, les pores contenant le liquide ne sont pas pleins, tandis qu'à fort débit d'arrosage ils sont entièrement remplis par les filets.

Allure de l'arrangement des filets au sein du garnissage.

Le modèle qui vient d'être décrit n'implique nullement que les filets liquides soient indépendants les uns des autres, tout au long du garnissage.

Au contraire, il est vraisemblable, selon la configuration de l'arrangement des anneaux Raschig et les particularités locales introduites par l'engorgement préalable, qu'ils s'associent, sur des portions de leur trajet, en des troncs plus gros desquels ils peuvent s'échapper ultérieurement (chemins préférentiels). Il est bien évident que le modèle n'en demeure pas moins valable.

Ce sont vraisemblablement ces troncs pouvant grouper dans certains cas (lignes N et Np des tableaux I) un assez grand nombre de filets élémentaires qui sont collectés par les prises de prélèvement. Ce mécanisme se justifie comme plus logique que celui offrant à un tube de $4,15\text{ cm}^2$ de surface, la possibilité de capter parfois en moyenne, une dizaine de filets indépendants.

Conclusions.

1) Le modèle à filets mobiles rend compte d'une manière très satisfaisante des résultats expérimentaux. Il a permis de montrer qu'il existe dans le garnissage deux zones distinctes : une zone centrale où coule un petit nombre de gros filets ; une zone périphérique où coulent des filets plus petits. Les paramètres des distributions du nombre des filets collectés dans chaque prise d'échantillon d'une part, de leur débit d'autre part ont été estimés.

2) On a montré que le modèle à filets mobiles est compatible avec le garnissage de KOZENY. De plus, l'anisotropie de la répartition du liquide au sein du garnissage a été mise en évidence : le liquide ne circule que dans 10 à 40 % des pores qu'il peut, à fort débit d'arrosage ou au voisinage de l'engorgement, remplir complètement : cette conclusion vient confirmer l'hypothèse d'un écoulement par chemins préférentiels qui avait déjà été avancée et vérifiée statistiquement (8).

Il semble donc que les colonnes d'absorption à garnissage ne permettent de réaliser qu'un contact très médiocre entre les phases.

Interprétation des fluctuations des débits locaux mesurés au cours du temps.

L'expérience a montré (8) que le débit local recueilli dans une prise d'échantillon, fluctue spontanément au cours du temps. Ces fluctuations sont toutefois faibles vis-à-vis de celles provoquées par les engorgements successifs.

On peut raisonnablement admettre que le déplacement des filets liquides au sein du garnissage nécessite une énergie trop importante pour avoir lieu spontanément ; chaque filet garde la même position entre deux engorgements successifs ; seul son débit W peut fluctuer spontanément au cours du temps, autour de la valeur moyenne $\bar{W}_0$, déterminée précédemment. Pour rendre compte de ce phénomène on fera donc appel à un modèle à filets fixes (soit $p = 1$ et $q = 0$) et de débit fluctuant suivant une loi normale de moyenne $\bar{W}_0$ et d'écart-type σ'_0 . En posant $\sigma'_0 = \bar{W}_0/\lambda$, les relations [3] s'écrivent :

$$\frac{\text{var. } D}{\text{moy. } D} = \frac{\bar{W}_0}{\lambda^2}$$

$$\frac{(\text{moy. } D)^2}{\text{var. } D} = \lambda^2 N$$

Les premiers membres de ces équations sont directement accessibles à partir des valeurs numériques rapportées antérieurement (8). Les résultats obtenus par approximations successives sont consignés dans le tableau III où on a indiqué pour chaque manipulation :

- l'estimation W'_0 de $\bar{W}_0$;
- le nombre N des filets collectés ;
- la valeur de λ .

La concordance des valeurs W'_0 avec les valeurs $\bar{W}_0$ imposées par le modèle à filets mobiles est satisfaisante. Les nombres N de filets collectés, quoique un peu grands dans certains cas, sont compatibles avec ceux déterminés précédemment (tableaux I). L'accord est d'autant plus satisfaisant qu'il n'y a aucune correspondance entre les positions des tubes de prélèvement dans les manipulations avec engorgements et celles de la prise d'échantillon pour les mesures au cours du temps, ces positions ayant au contraire été choisies de manière à rendre possible la collection de liquide dans la manipulation unique effectuée.

TABLEAU III.

EAU	AIR	W'_0 (cm ³ /mn)	N	λ	$\overline{W}_0$ (cm ³ /mn)
(kg/m ² ·s)					
0,65	0,92	13,5 16,8	5 4	2,49 2,78	14,9
0,65	0,92	14,1	5	3,27	
2,04	0,65	16,3	5	4,22	16,3
2,04	0,05	18,0 15,4	6 7	4,24 3,93	
7,85	0,11	108,5 117,6	13 12	5,66 5,72	
7,85	0,11	95,2 126,9	4 3	5,79 6,68	115
7,85	0,32	125,9	1	8,06	
7,85	0,32	116,2	1	5,56	95 à 124

Enfin remarquons que λ est, à quelques exceptions près, nettement supérieur à 3, valeur précédemment adoptée comme hypothèse simplificatrice dans le modèle à filets mobiles. Par suite, au cours du temps, la distribution des débits des filets est plus étroite que celle observée à la suite des engorgements successifs. Ajoutant à cela qu'on a supprimé la variation induite par les fluctuations du nombre des filets collectés, on retrouve une conclusion émise antérieurement (8) : les fluctuations spontanées des débits locaux au cours du temps sont plus faibles que celles provoquées par les engorgements successifs de la colonne.

II. QUELQUES MÉCANISMES SYMBOLIQUES DE L'ÉCOULEMENT DU LIQUIDE DANS LE GARNISSAGE

L'expérience a montré qu'il existe, dans certains cas, des liaisons statistiques entre la composition et le débit du liquide prélevé localement sous le garnissage d'une part, entre les débits ou les compositions mesurés simultanément en des points différents sous le garnissage d'autre part (8).

On se propose, à l'aide de quelques mécanismes élémentaires compatibles avec les modèles précédemment décrits, de rendre compte de ces faits expérimentaux.

1. Corrélation entre débits et concentrations mesurés au même endroit sous le garnissage.

Considérons un filet de liquide qui parcourt une portion de garnissage : à son échelle, il est emprisonné dans une sorte de canal constitué par les parois des anneaux Raschig qui ne communique avec des canaux voisins analogues que par des interstices plus ou moins nombreux et étroits. Cette image rend logique l'existence dans le garnissage d'une juxtaposition de cellules individualisées, séparées les unes des autres par les contours des éléments de remplissage et des poches de liquide quasi-statique : l'individualité de ces cellules peut être caractérisée par un « coefficient de communication » purement fictif, défini par exemple comme l'aire moyenne des trous par unité d'aire de la surface enveloppe. On conçoit, dès lors, qu'il puisse exister dans les sections droites d'un garnissage des différences de composition dans la phase gazeuse où un liquide extrait un soluté.

Cellules d'absorption et mélangeurs de filets.

Considérons une prise d'échantillon et supposons que le volume garni qui la surmonte soit une cellule possédant un faible « coefficient de communication ». Par définition, cette cellule n'échange avec l'extérieur que peu de matière par sa surface latérale et on peut la traiter comme une petite colonne garnie indépendante au bas de laquelle entre un débit constant de gaz de composition stable (9). Dans ces conditions, on conçoit que la quantité de liquide coulant dans la cellule entraîne une dépendance entre la composition du liquide recueilli et son débit : ce sont donc les variations du débit et de la position des filets dans le garnissage qui engendrent les fluctuations locales de la composition du liquide dont la non-uniformité globale est expliquée logiquement par l'indépendance des différentes cellules.

Soit D_i le débit instantané du liquide traversant la cellule d'absorption, X_M et X_{Bi} , ses teneurs en soluté respectivement en haut de la cellule et à sa base au moment où il est recueilli dans la prise d'échantillon. Le flux d'ammoniac $\varnothing_i$ gagné par le liquide entre le haut et le bas de la cellule est :

$$\varnothing_i = D_i (X_{Bi} - X_M)$$

que l'on peut encore écrire sous la forme d'une relation linéaire entre X_{Bi} et $1/D_i$ soit :

$$X_{Bi} = X_M + \frac{\varnothing_i}{D_i}$$

Diviseurs de filets.

Pour expliquer l'absence de corrélation qui, dans trente-et-un des cinquante-quatre cas examinés, se manifeste entre les compositions et l'inverse des débits (8), il faut introduire un troisième mécanisme élémentaire : le diviseur : c'est un système qui scinde un débit D_1 déjà fluctuant en deux débits D_2 et D_3 aléatoires ; ils sont évidemment liés par la relation :

$$D_1 = D_2 + D_3$$

mais on conçoit que les processus physiques complexes qui régissent le phénomène imposent une autre relation entre les débits dérivés, relation qu'on peut toujours écrire sous la forme :

$$\frac{D_2 - \bar{D}_2}{D_3 - \bar{D}_3} = f(D_2, D_3)$$

où le premier membre est le rapport des fluctuations des débits déférents autour de leurs moyennes respectives $\bar{D}_2$ et $\bar{D}_3$. La fonction f peut être analytique ou aléatoire.

1) *Diviseurs déterministes.*

Si statistiquement, la fonction f fluctue peu et conserve un signe constant dans le domaine de variation des débits D_2 et D_3 , on conçoit l'existence de deux diviseurs déterministes, qui selon son signe, introduisent entre les fluctuations des débits déférents une corrélation positive ou négative ; il en résulte que ces débits varient respectivement dans le même sens ou en sens inverses.

Ces deux diviseurs déterministes seront notés D^+ et D^- .

En particulier, si $f(D_2, D_3)$ était égal à une constante positive ou négative, la liaison entre les débits déférents serait linéaire et algébrique et les coefficients de corrélation vaudraient alors respectivement $+1$ ou -1 .

2) *Diviseur aléatoire.*

Si $f(D_2, D_3)$ prend des valeurs parfaitement aléatoires dans le domaine de variation, les fluctuations des débits déférents sont indépendantes. Le diviseur ainsi défini, qu'on notera D^0 , partage donc le débit incident D_1 en deux débits aléatoires indépendants D_2 et D_3 .

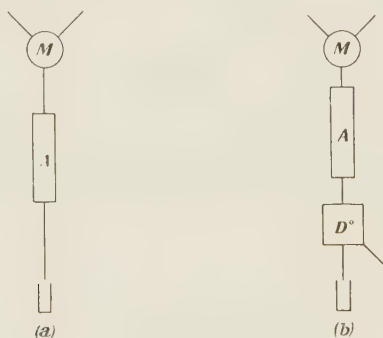


FIG. 1.

La corrélation positive entre les compositions et l'inverse des débits a été expliquée, on l'a vu, par la chaîne mélangeur (M), cellule d'absorption (A) symbolisée par la figure 1 (a). Pour interpréter l'absence de corrélation, il suffit de placer dans cette chaîne un diviseur aléatoire qui détruit évidemment la dépendance (fig. 1 (b)).

2. *Corrélations entre débits ou entre concentrations mesurés en des points différents sous le garnissage.*

L'expérience a enfin montré (8) qu'il existe dans certains cas une dépendance linéaire entre les débits ou les concentrations homologues mesurés dans des prises d'échantillon appariées, qu'elles soient adjacentes ou non. Ainsi, chaque couple de prises d'échantillon peut être caractérisé par deux coefficients de corrélation, l'un entre débits, l'autre entre concentrations homologues. Chacun d'eux pouvant être positif, nul ou négatif, il y a finalement neuf modes de corrélation différents entre deux prises d'échantillon, comme le montre le tableau IV où on a porté les nombres de couples trouvés expérimentalement sur un total de quatre-vingt-cinq associations examinées (8).

Un seul compartiment du tableau IV est vide ; cependant les associations par paires des prises

TABLEAU IV.

		CORRÉLATION ENTRE DÉBITS		
		DD (+)	DD (o)	DD (—)
CORRÉLATION ENTRE CONCENTRATIONS	CC (+)	1	27	3
	CC (o)	2	45	5
	CC (—)	1	1	0

d'échantillon n'ayant pas été calculées pour toutes les situations de fonctionnement, il y a vraisemblablement lieu de penser que les neuf combinaisons de coefficients de corrélation peuvent exister et on propose de les interpréter à l'aide de mécanismes construits à partir des trois motifs élémentaires décrits : le mélangeur, la cellule d'absorption et les diviseurs.

Les symboles de ces mécanismes sont rassemblés sur la figure 2. Il y a correspondance entre les numéros des schémas et les cases dans la figure 2 et le tableau IV.

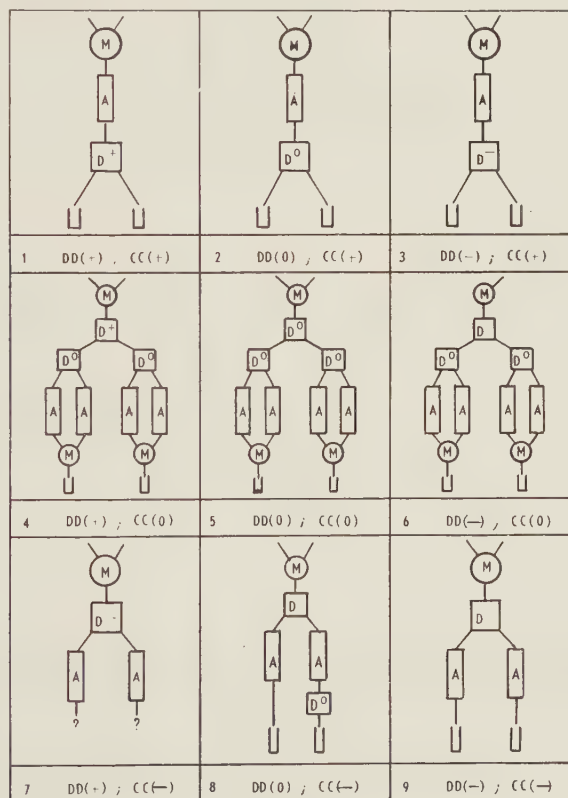


FIG. 2.

Case n° 2 : DD (o) CC (+).

Considérons d'abord la case n° 2.

La corrélation positive entre les concentrations jointe à l'indépendance des débits locaux s'interprète aisément par la succession d'un mélangeur, d'une cellule d'absorption et d'un diviseur aléatoire. La cellule d'absorption crée la dépendance entre les concentrations locales, tandis que le diviseur aléatoire provoque l'indépendance des débits collectés.

Case n° 1 : DD (+) CC (+) et case n° 3 : DD (—) CC (+).

Conservant la corrélation positive entre les concentrations on peut expliquer à partir du schéma précédent une dépendance statistique positive ou négative, en remplaçant le diviseur aléatoire respectivement par un diviseur D^+ ou un diviseur D^- .

Case n° 4 : DD (+) CC (o) et case n° 6 : DD (—) CC (o).

Il faut imaginer un système qui, sans détruire la dépendance entre les débits collectés, annule celle entre les concentrations.



FIG. 3.

On va montrer qu'on peut y parvenir par l'utilisation du mécanisme que symbolise la figure 3 : il est composé d'un diviseur aléatoire dont les filets déferents traversent des cellules d'absorption indépendantes avant de se réunir pour former un nouveau tronc commun.

Ce système rend possible l'absorption de soluté sans qu'il en résulte une corrélation entre débit et concentration pour le filet qui traverse l'ensemble : nous l'appellerons une « grappe de cellules d'absorption aléatoire ».

Imaginant qu'une telle grappe de cellules d'absorption aléatoire est placée sur chacun des filets déferents d'un diviseur déterministe positif ou négatif, on rend respectivement compte des cases n° 4 et n° 6 du tableau IV.

Case n° 5 : DD (o) CC (o).

A partir des deux modèles précédents, l'interprétation de l'absence de corrélation entre les débits et les concentrations mesurés dans des prises d'échantillon appariées est aisée : il suffit de remplacer le diviseur déterministe par un diviseur aléatoire.

Case n° 9 : DD (—) CC (—).

Le diviseur déterministe D^- assure la corrélation négative entre les débits collectés ; les cellules d'absorption traversées par les deux filets déferents induisent simultanément la corrélation négative entre les compositions.

Ce système doit donc être également le motif fondamental des cases n° 7 et n° 8 où existe une dépendance négative entre les concentrations.

Case n° 8 : DD (o) CC (—).

Sur le schéma précédent, il suffit de détruire la liaison statistique entre les débits collectés : c'est le rôle du diviseur aléatoire D^o placé sur une des branches.

Case n° 7 : DD (+) CC (—).

La case n° 7 soulève un problème insoluble à l'aide des seuls motifs élémentaires introduits. En effet, le schéma de la case n° 9 qui paraît nécessaire pour assurer la corrélation négative entre les

concentrations implique aussi entre les débits une corrélation négative qu'il semble impossible d'inverser aisément pour créer la dépendance positive requise.

Nous renoncerons à interpréter ce cas qui ne paraît se produire que rarement, puisque sur quatre-vingt-cinq associations dépouillées, il ne s'est manifesté qu'une seule fois.

En conclusion, les mécanismes schématiques qui viennent d'être décrits rendent compte qualitativement des diverses dépendances statistiques observées au cours du dépouillement des résultats expérimentaux. Le motif principal en est la cellule d'absorption, micro-colonne isolée (incomplètement) du voisinage, en accord avec le modèle du garnissage cellulaire. Ces mécanismes postulent que l'écoulement du liquide se fait sous forme de filets qui peuvent, conformément au modèle à filets mobiles, confluer par places (mélangeurs) en des troncs communs avant de reprendre plus loin leur individualité (diviseurs).

Dans une des combinaisons les plus fréquemment observées (case n° 2 de la figure 2), l'absorption d'ammoniac se fait quand les filets sont réunis en de gros troncs communs, ces troncs se divisant ensuite de manière aléatoire avant de tomber dans les prises d'échantillon. On remarquera toutefois que pour rendre compte des cases nos 4, 5 et 6, assez souvent observées, il faut faire appel à un mécanisme relativement complexe et nettement distinct du précédent : dans ce cas en effet, l'absorption d'ammoniac se ferait principalement quand le liquide s'écoule en grappes de filets multiples et indépendants, ces filets se réunissant ensuite en quelques troncs communs qui tombent dans les prises d'échantillon.

NOTATIONS

D	: débit local recueilli dans une prise d'échantillon (cm^3/mn) ;	W ₀	: débit moyen des filets ;
d	: diamètre d'un filet de liquide ;	X	: composition du liquide (rapport molaire).
d _h	: diamètre hydraulique du garnissage ;		
G	: débit gazeux par unité de surface et de temps ;	Lettres grecques.	
F	: test de Fisher ;	β	: retenue dynamique de colonne ;
L	: débit liquide par unité de surface et de temps ;	ε	: porosité du garnissage ;
N	: nombre de filets susceptibles de couler dans une prise d'échantillon ;	λ	: paramètre ;
N'	: nombre de filets collectés au cours d'un prélèvement ;	ν	: nombre de mesures ;
N _m	: nombre moyen total de filets dans la colonne ;	σ	: écart-type ;
n _p	: nombre de pores par unité de surface ;	∅	: flux d'ammoniac passant du gaz au liquide.
p	: probabilité qu'un filet tombe dans une prise d'échantillon ;		
q	: probabilité qu'un filet tombe à côté d'une prise d'échantillon ;	Indices.	
u _{m0}	: vitesse moyenne vraie du liquide ;	i	: estimation individuelle ;
W	: débit d'un filet cm^3/mn ;	B	: bas du garnissage ;
		M	: mélangeur ;
		(—)	: moyenne.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) JESSER et ELGIN. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1943, **39**, 277.
- (2) KOZENY. — *Ber. Wien. Akad.*, 1927, **136** a, 271.
- (3) ROY. — *Revue de Statistique appliquée. Inst. de Statistique*, 1960, **8**, n° 1, 51.
- (4) SCHWARTZ et SMITH. — *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1209.
- (5) SHAFFER. — *M. S. Thesis, Purdue University*, 1953.
- (6) TOUR et LERMAN. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1939, **35**, 719.
- (7) Première partie.
- (8) Deuxième partie.
- (9) Documents annexes à la Thèse.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE
DES CARACTÉRISTIQUES VOLUMIQUES DES MILIEUX POREUX

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 13 juin 1962

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

ROUBAULT

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 13 juin 1962

*Le Recteur de l'Académie
de Nancy,
Président du Conseil de l'Université*

P. IMBS

